Ueber die Abhängigkeit der Reactionsgeschwindigkeit von der Temperatur in homogenen gasförmigen Systemen.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

zur

Erlangung der Doktorwürde

Mittwoch, den 27. Nov. 1907, 12 Uhr.

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Hans Goldschmidt.

ACAD. LOAN STAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **H. Pick,**

Mr. Warren K. Lewis, S. B.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1907.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Breslau.

Referent: Geh.-Rat Prof. Dr. **Ladenburg.**

Inhalt.

	Seite
I. Einleitung. Die Geschwindigkeitsisotherme	9—15
II. Thermodynamische Rahmenbedingungen für die Geschwindigkeitsisochore.	16—21
III. Diskussion der Theorien von Nernst und von Arrhenius.	22—29
IV. Ueber das Maxwell'sche Verteilungsgesetz.	30—37
V. Ableitung der Geschwindigkeitsisochore aus gastheoretischen Voraussetzungen	38—59

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1907 begonnen und beendigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für sein stetes Wohlwollen und Interesse, sowie für die mannigfaltige Anregung und Förderung, die ich durch ihn empfangen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543112_0020

Gleicherweise fühle ich mich den Herren

Prof. Dr. C. Hintze

Prof. Dr. O. Lummer

Prof. Dr. E. Pringsheim

Prof. Dr. R. Abegg.

teils für die wissenschaftliche Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit, teils für mannigfache persönliche Förderung zu dauerndem, ergebenem Danke verpflichtet.

Schliesslich danke ich Herrn

Dr. G. Baumann

auf's Beste für sein stetes Interesse an dem Fortgange meiner Studien.

I. Abschnitt.

Einleitung. Die Geschwindigkeitsisotherme.

Die Geschwindigkeit, mit welcher ein chemischer Prozess abläuft, hängt ebenso wie die maximale Arbeit, welche er zu leisten vermag, in erster Linie von zwei — wesensverschiedenen — physikalischen Grössen ab: 1.) von den Volum- respektive Konzentrationsverhältniss und 2.) von der Temperatur. Die sekundären Einwirkungen des Druckes (soweit dieser nämlich den Konzentrationen nicht proportional ist), wie des Mediums, in welchem sich der Prozess abspielt, ferner der Einfluss katalytisch wirkender Substanzen werden vorderhand vernachlässigt, was unbedenklich geschehen kann, sofern unsere Betrachtungen sich auf ideale Gase beziehen und wir die Anwesenheit von Katalysatoren willkürlich ausschliessen.

Da nach dieser Festlegung sich jede Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit als die Superposition eines Konzentrations- und eines Temperatureinflusses darstellen lassen muss, so ist es die erste Aufgabe der chemischen Kinetik, zwei Gleichungen aufzustellen, von den die eine bei konstant gehaltener Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentrationen aller reagierenden Molekelarten, die andere bei konstanten Konzentrationsverhältnissen sie als Temperaturfunktion darstellt.

Mit Anlehnung an eine von Nernst[1]) in die Gleichgewichtslehre eingeführte Nomenclatur können wir die erste Gleichung kurz als Geschwindigkeitsisotherme, die zweite als Geschwindigkeitsisochore bezeichnen. Wie in der chemischen Statik wird sich auch hier die letztere Beziehung als die kompliziertere herausstellen, und diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass sie bis jetzt eine endgültige und allgemeine Formulierung auf theoretischer Grundlage noch nicht gefunden hat.

Dagegen ist die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur von den Konzentrationen abhängt, prinzipiell bereits im Jahre 1867 durch die Arbeiten von Guldberg und Waage[2]) gelöst worden, und zahllose Experimentaluntersuchungen haben seitdem die Richtigkeit der Ueberlegungen jener beiden nordischen Forscher dargetan.

Wegen seiner grundlegenden Bedeutung sowohl, wie wegen des Zusammenhanges mit dem Folgenden, möge der Gedankengang von Guldberg - Waage hier ganz kurz skizziert werden:

Es liege eine „doppelte Umsetzung“ vor, also eine Reaktion nach dem Schema $A + B \rightarrow A' + B'$, welche in der Richtung des Pfeiles ablaufe. Dann sehen Guldberg und Waage die Vorbedingung für das Reagieren einer Molekel der Substanz A mit einer Molekel der Substanz B dann als gegeben an, wenn diese beiden Moleküle in ein und dasselbe kleinste Raumelement zu liegen kommen, respektive (was auf das Gleiche hinausläuft) miteinander zusammenstossen. Nun werden zwar nicht alle Zusammenstösse zu einer Reaktion führen, sondern nur ein bestimmter, vielleicht kleiner Prozentsatz besonders qualifizierter, günstiger. Aber unter gleichen äusseren Bedingungen — insbesondere bei

---

[1]) W. Nernst, Theort. Chemie, IV. Aufl. S. 629.

[2]) am klarsten in den „Untersuchungen über die chemischen Affinitäten“ Christiania 1867 (Universitätsprogramm); auch Ostwald's „Klassiker“ No. 104.

Temperaturkonstanz — wird die Anzahl dieser „günstigen" Zusammenstösse der Anzahl der überhaupt erfolgenden proportional sein, sodass also nur noch diese letztere Grösse in ihrer Abhängigkeit von den Konzentrationen der reagierenden Körper zu ermitteln bleibt.

Nun gilt im Gaszustand[1]) für die Anzahl von Stössen (Z), welche eine Molekel in der Zeiteinheit durch das Zusammentreffen mit anderen erleidet, die Maxwell'sche Beziehung

$$Z = \pi\sqrt{2} \cdot N\sigma^2\bar{c} \qquad (1)$$

in welcher N die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, σ den Molekulardurchmesser und $\bar{c}$ die mittelbare Geschwindigkeit der Molekeln bedeutet. Z ergibt sich hiernach also als direkt proportional der molaren Konzentration. Irgend ein bestimmtes Molekül des Körper A wird also um so häufiger mit Molekülen der Substanz B zusammentreffen, je grösser deren Konzentration[2]) (c_2) ist. Insgesamt sind N_1 Moleküle von A vorhanden. Die Stosszahl einer Molekel (Z) multipliziert mit ihrer Anzahl (N_1) ergibt also offenbar die Gesamtsumme aller Zusammenstösse zwischen den Molekeln von A und denen von B[3]). Wir können also schreiben

$$ZN_1 = p \cdot c_1 \cdot c_2 \qquad (2)$$

und erhalten somit nach dem Obigen für die Geschwindigkeit des im Sinne von links nach rechts verlaufenden Vorganges den Ausdruck

$$v = k \cdot c_1 \cdot c_2 \qquad (3)$$

---

[1]) Und auch wohl für verdünnte Lösungen, soferne man die Zusammenstösse der Moleküle des gelösten Körpers untereinander berücksichtigt werden.

[2]) Die Concentration sei hiernach definiert als die Anzahl Mol. pro Liter.

[3]) Die Vernachlässigung des Durchmessers der Moleküle von A ist hier natürlich belanglos, da C als konstant in den Proportionalitätsfaktor eingeht.

k in (3) und p in (2) bedeuten Proportionalitätsfaktoren, die von den Konzentrationen natürlich unabhängig sind, aber (z. B.) Funktionen der Temperatur sein können.

Gewöhnlich schreibt man Gleichung (3) in der Form

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c_1 \cdot c_2 \qquad (4)$$

wobei es natürlich gleichgiltig ist, ob man den Differentialquotienten auf die Konzentration c_1 oder c_2 bezieht, da hier ja $\frac{dc_1}{dt}$ und $\frac{dc_2}{dt}$ einander gleich und im allgemeinen Fall durch einfache jederzeit angebbare stöchiometrische Beziehungen mit einander verknüpft sind. Das Minuszeichen des Differentialquotienten rührt daher, dass mit zunehmender Zeit die Menge der reagierenden Stoffe abnimmt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit definiert als das Verhältnis einer unendlich kleinen Konzentrationsänderung (bezw. einen ∞ kleinen Umsatzes) zu dem hierzu benötigten unendlich kleinen Zeitintervall.

Hätten wir oben eine Reaktion nach dem Schema $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ betrachtet, so ist ohne weiteres klar, dass dann Gl. (4) hätte lauten müssen:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2 \qquad (5)$$

Wird nämlich Substanz A mit Substanz B identisch, so wird natürlich auch $c_1 = c_2$, und die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen zweier Molekeln ist dann gegeben durch c^2 wie früher durch das Produkt $c_1 \cdot c_2$. Für die Wasserbildung aus den Elementen: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ lautet somit die Geschwindigkeitsisotherme

$$-\frac{dc_2}{dt} = k c_1^2 \cdot c_2.$$

und ganz allgemein sind die Exponenten, mit welchen die Konzentrationen der einzelnen Stoffe in der Geschwindigkeitsgleichung auftreten, identisch mit den Coëffizienten der stöchiometrischen Formel.

Man schreibt somit die Geschwindigkeitsisotherme ohne Beziehung auf einen bestimmten Prozess am besten

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \cdot c_3^{\nu_3} \ldots \qquad (6)$$

und bezeichnet chemische Reaktionen als solche von 1ter, 2ter, 3ter . . . Ordnung, je nachdem für sie $\Sigma\nu$ die Werte 1, 2, 3 etc. annimmt.

All unsere Gleichungen setzen voraus, dass es sich um die Bestimmung chemischer Einzelgeschwindigkeiten handelt, dass also wohl die Ausgangsprodukte, nicht aber die Reaktionsprodukte auf einander wirken. Dies ist natürlich eine Forderung, die streng genommen nie erfüllt ist. Denn wir wissen aus Erfahrung, dass alle auf ihre Umkehrbarkeit untersuchten Reaktionen unter passend gewählten Druck- und Temperaturbedingungen tatsächlich rückwärts laufen, und eine Gesetzmässigkeit in der Art unseres Naturerkennens: das Kontinuitätsprinzip scheint diesen Tatbestand auch a priori zu verlangen. Mit einer Reaktion $A + B \rightarrow A' + B'$ in der Richtung des Pfeiles wird aber stets die entgegengesetzt gerichtete Reaktion coëxistent sein, und die für uns allein beobachtbare Gesamtgeschwindigkeit (V) des Vorganges ist somit eine Differenz, gegeben durch die Gleichung

$$V = \left[-\frac{dc}{dt}\right] - \left[-\frac{dc'}{dt}\right] = k c_1 c_2 - k' c_1' c_2' \qquad (7)$$

wo sich c_1' und c_2' auf A′ bezw. B′ beziehen und k′ die Geschwindigkeitskonstante des inversen Prozesses bedeutet. Setzen wir $V = 0$, so wird die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches von der Zeit unabhängig, es besteht „chemisches Gleichgewicht“ und wir erhalten aus (7) hierfür die wichtige Beziehung

$$\frac{c_1 c_2}{c_1' c_2'} = K$$

oder allgemeiner, entsprechend Gleichung (6)

$$\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \ldots}{c_1'^{\nu_1'} \cdot c_2'^{\nu_2'} \cdot c_3'^{\nu_3'} \ldots} = K \qquad (8),$$

wo K definiert ist als das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten

$$K = \frac{k'}{k} \qquad (9)$$

Alle diese Beziehungen (Gl. 3—9) erscheinen somit als durch die Erfahrung bestätigte Ergebnisse einer bestimmten kinetischen Anschauungsweise. Nur Gleichung (8) wäre ohne hypothetische Annahmen direkt aus dem 2. Wärmehauptsatz und der Zustandsgleichung für ideale Gase herzuleiten gewesen. Bietet diese Ableitung den Vorteil thermodynamischer Sicherheit, so besitzt andererseits die Guldberg-Waage'sche Entwicklung grössere Anschaulichkeit und auch grössere Allgemeinheit. Denn sie liefert die Gleichgewichtsbedingung als singulären Fall der Geschwindigkeitsgleichung (7).

Lassen wir die Vorstellung des beweglichen (dynamischen) Gleichgewichtes überhaupt zu, so vermag auch die Thermodynamik einiges über die zu diesem Gleichgewichte führenden Geschwindigkeiten auszusagen. Sie gibt jedoch nichts Eindeutiges, Bestimmtes, sondern nur Einschränkungen, Rahmenbedingungen, in die jedoch all unsere kinetischen Vorstellungen hineinpassen müssen.

So folgt zunächst, dass bei konstanten äusseren und Temperaturverhältnissen die Reaktionsgeschwindigkeiten Funktionen der Konzentrationen sein müssen. Denn wären sie das nicht, so würde ja nicht gerade bei bestimmten Konzentrationen der Prozess zum Stillstand kommen. Zweitens aber folgt aus (8), dass für zwei entgegengesetzt gleiche (inverse) Reaktionen die Werte der Geschwindigkeitsfunktionen einander gleich werden, falls ihre Argumente der Gleichgewichtsbedingung genügen.

Die aus der kinetischen Anschauung hergeleitete Funktion zeigt sich somit als die einfachste aller thermodynamisch-möglichen. Die Geschwindigkeitsfunktion des hinläufigen wie des rückläufigen Prozesses unterscheidet sich vom Zähler, hezw. vom Nenner der Gleichgewichtsbedingung nur durch einen Proportionalitätsfaktor.

Diese formale Analogie berechtigt uns aber nicht für ein Gleichgewicht, das z. B. durch die Gleichung

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_1' \cdot c_2'} = K$$

bestimmt sei, anzunehmen, dass die beiden zu diesem Gleichgewichte führenden inversen Reaktionen von 2. Ordnung sein werden, weil Zähler und Nenner der Gleichgewichtsbedingung „von 2. Ordnung“ sind. Die Gleichung fordert vielmehr nur, dass die beiden reziprocken Prozesse von gleicher Ordnung sind, wie sich durch einfaches Potenzieren oder Radizieren obiger Gleichung leicht zeigen lässt.

II. Abschnitt.

Thermodynamische Rahmenbedingungen für die Geschwindigkeitsisochore.

Wir haben im vorigen Abschnitte gesehen, dass die Thermodynamik für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration keine eindeutigen, quantitativen Beziehungen, sondern nur einschränkende Bedingungen liefert. Man knüpft hieran oft die Bemerkung, es liege im Wesen des zweiten Hauptsatzes, nichts über Grössen aussagen zu können, welche die Zeit als Faktor enthalten. Das ist zweifellos richtig, scheint mir aber dennoch nicht ganz den Kernpunkt der Sache zu treffen. Denn dem Inhalte des zweiten Hauptsatzes sind chemische Gleichgewichte, Affinitäten, elektromotorische Kräfte ebenso fremd wie Reaktionsgeschwindigkeiten. Er gibt primär nur Beziehungen zwischen Wärmemengen resp. Energiegrössen und Temperaturen, wie aus seiner einfachsten Formulierung $\frac{dQ}{Q} = \frac{dT}{T}$ deutlich hervorgeht. Um aus dem zweiten Hauptsatz irgend etwas über chemische Vorgänge (überhaupt über endliche materielle Veränderungen) herleiten zu können, bedürfen wir der Kenntnis allgemeiner, von der stofflichen Natur der Körper unabhängiger Gleichgewichtsbedingungen, der Zustandsgleichungen, welche uns die Zerlegung der gewinnbaren Energieen in Kapazitäts- und Intensitätsfaktoren ermöglichen. Ohne die Kenntnis der Gasgleichung (besser der Avogadro'schen Regel) wäre z. B. die Ableitung der van t'Hoff'schen Re-

aktionsisotherme, ohne den Besitz des Faraday'schen Gesetzes die Aufstellung der Nernst-Helmholtz'schen Theorie der elektromotorischen Kräfte unmöglich gewesen. Und dem analog lässt sich auch der zweite Wärmehauptsatz selbst quantitativ nur mit Zuhülfenahme einer Zustandsgleichung formulieren.

Die Unbestimmtheit thermodynamischer Aussagen auf dem Gebiete der chemischen Kinetik scheint mir hiernach darin begründet zu sein, dass uns lange nicht im selben Masse wie die Zustandsgleichungen die „Bewegungsgleichungen" chemischer Systeme zu Gebote stehen. Wo sie bekannt sind, ist auch die Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit im Voraus möglich. So lässt sich zum Beispiel für gewisse galvanische Kombinationen aus der Grösse der elektromotorischen Kraft und der Ionenbeweglichkeit die im Element pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge vorausberechnen [1]).

Wir wollen nunmehr darangehen, die thermodynamischen Rahmenbedingungen für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur zu ermitteln, und es mag bereits an dieser Stelle bemerkt sein, dass wir bei der später zu gebenden Ableitung der Geschwindigkeitsisochore aus gewissen gaskinetischen Vorstellungen die thermodynamischen Voraussetzungen und Konsequenzen jedes Schlusses mit Hilfe dieser „Rahmenbedingungen" prüfen wollen.

Gegeben sei eine Reaktion nach dem Schema

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \ldots \rightleftharpoons \nu_1' A'_1 + \nu_2' A'_2 + \nu_3 A'_3 + \ldots,$$

ihre Gleichgewichtskonstante sei nach dem vorigen

$$K = \frac{c_4^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \cdot c_3^{\nu_3} \ldots}{c_1'^{\nu_1'} \cdot c_2'^{\nu_2'} \cdot c_3'^{\nu_3'} \ldots} = \frac{k'}{k}$$

und Q bedeute die Wärmeentwicklung für den im Sinne des Pfeiles ablaufenden Vorgang. Dann berechnet sich die Verschiebung, welche das Gleichgewicht durch eine Temperatur-

[1]) siehe Van t'Hoff, „Vorlesungen" I. 2. Aufl., Seite 181.

änderung erfährt, nach der Van t'Hoff'schen Reaktionsisochore zu

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \tag{13}$$

Wollen wir diese Gleichung integrieren, so müssen wir zuerst Q als Funktion der Temperatur kennen. Nach dem ersten Wärmehauptsatze ist

$$\frac{dQ}{dT} = \Sigma\nu C, \tag{14}$$

wo C die spezifischen Wärmen, νC also die Molekularwärmen bedeuten. Q wird somit nur dann von T unabhängig sein, wenn die Molekular-Wärmen der entstehenden und der verschwindenden Stoffe einander gleich sind, $\Sigma\nu C$ also gleich Null ist. — Sind nun die spezifischen Wärmen ihrerseits von T unabhängig, oder ändern sie sich alle in gleichem Masse mit der Temperatur,

$$[\Sigma\nu\frac{dC}{dT} = 0] \tag{15}$$

so erhalten wir Q als lineare Funktion von T. Etwas allgemeiner, wird die Wärmetönung meist als quadratische Funktion der Temperatur dargestellt, wobei man also von der Annahme ausgeht, dass sich die spezifischen Wärmen geradlinig mit der Temperatur ändern.

Wir erhalten dann die Beziehung

$$Q = a + bT + cT^2, \tag{16}$$

wo $a = Q_{T=0}$ ist. Korrekter Weise wäre natürlich statt dieses dreigliederigen Ausdruckes eine unendliche Reihe zu setzen. Die Berücksichtigung höherer Potenzen von T erscheint indessen überflüssig, da die Wärmetönung chemischer Prozesse meist nur wenig mit der Temperatur variiert[1]).

Durch Kombination von Gl. (16) und (13) erhalten wir

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{a}{RT^2} + \frac{b}{RT} + \frac{c}{R} \tag{17}$$

---

[1]) W. Nernst, Ber. du K. Gesellschaft der Wiss. Göttingen 1906. Seite 1.

und hieraus durch Integration

$$\ln K = -\frac{a}{RT} + \frac{b}{R} \ln T + \frac{c}{R} T + d, \qquad (18)$$

wo d eine Integrationskonstante bedeutet. Beachten wir nun, dass für 2 inverse Reaktionen die Gleichgewichtskonstante sich nach (9.) als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten darstellen lässt, dass also

$$\ln K = \ln k' - \ln k \qquad (19)$$

ist, so kann Gl.(18). nur dann erfüllt sein, wenn für k und k′ einzeln die Beziehungen gelten:

$$\ln k' = -\frac{A'}{T} + B' \ln T + C'T + D' + \varphi(T)$$

$$\text{und} \quad \ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + D + \varphi(T) \qquad (20)$$

Von einander substrahiert müssen diese Gleichungen natürlich wieder Formel (18) ergeben, daher muss sein:

$$A' - A = \frac{a}{R} = \frac{Q_{T=0}}{R}$$

$$B' - B = \frac{b}{R}; \quad C' - C = \frac{c}{R}; \quad D' - D = d. \qquad (21)$$

$\varphi(T)$ endlich ergibt sich als eine beliebige, durch die Thermodynamik unbestimmt gelassene Temperaturfunktion, die aber für die beiden inversen Reactionen identische Werte annehmen, aus der Differenz also verschwinden muss[1]).

Die Ermittelung von $\varphi(T)$ ist nun offenbar von höchster Wichtigkeit. Denn ohne die Kenntnis dieser Funktion können wir nicht einmal voraussagen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wachsen oder abnehmen wird. Der experimentellen Bestimmung von $\varphi(T)$ steht jedoch zweierlei im Wege. Einmal müsste der Einfluss von $\varphi(T)$ ein recht beträchtlicher sein, um sich in einer Formel mit 4 Konstanten und 3 verschiedenen Funktionen von T überhaupt bemerk-

[1]) Vant'Hoff, l. c. S. 229; F. Auerbach, Z. für Elektroch. 11,297; M. Bodenstein, Z. für phys. Chemie 29,147.

bar zn machen, andererseits ist wegen der enormen Empfindlichkeit der Reactionsgeschwindigkeit gegen Temperaturänderungen und wegen der Unmöglichkeit, chemische Prozesse streng isotherm zu leiten, die bei derartigen Versuchen erreichbare Genauigkeit nicht sehr gross.

Dem entsprechend haben alle bis jetzt vorliegenden Experimentaluntersuchungen über $\varphi(T)$ nichts auszusagen vermocht. Der viergliederige Ausdruck, welcher entsteht, wenn in Gl. (20.) $\varphi(T) = 0$ gesetzt wird, vereinigt in sich alle bis jetzt empirisch gefundenen Gesetzmässigkeiten über die Abhängigkeit der Reactionsgeschwindigkeit von der Temperatur. In unveränderter Gestalt wurde er von M. Bodenstein[1]) mit schönem Erfolge auf die Zersetzungs- und Bildungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffes angewendet. Durch Nullsetzung der Constante B entsteht aus ihm die Vant'Hoffsche Formel[2]), für $A = B = 0$ erhalten wir aus ihm den Ausdruck von Berthelot[3]), den neuerdings Nernst und Jellinek[4]) beim Stickstoffoxyd innerhalb eines weiten Temperaturintervalles bestätigt fanden, und wird endlich $B = C = 0$, so gelangen wir zu der Formel von Arrhenius[5]), welche wohl die meisten und die erfolgreichsten Anwendungen[6]) erfahren hat; sie lautet

$$\ln k = -\frac{A}{T} + D \qquad (22)$$

A und D haben stets positiven Wert, dem ausnahmslosen Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit bei wachsender Temperatur entsprechend.

---

[1]) M. Bodenstein, Z. f. phys. Chemie **29**,295.

[2]) Vant'Hoff, l. c. S. 229.

[3]) Berthelot, Ann. d. chimie et d. phys. 1862,110.

[4]) W. Nernst und K. Jellinek, Z. f. anorg. Chemie **49**,(265).

[5]) Z. 2. f. phys. Chemie **4**,331 (Arrhenius).

[6]) Hood, Phil. Mag (5) **20**,1885; Warder, Ber. **14**,1365; Urech, Ber. **16**,765; Spohr, Z. f. phys. Chemie **2**,195; Hecht und Conrad, Z. f. phys. Chemie **3**,473; Vant'Hoff, „Etudes“ . . p. 114; A. A. Noyes und R. S. Wason, Z. f. phys. Chemie, **22**,210

Offenbar wird der Einfluss von $\varphi(T)$ dann am ehesten bemerkbar sein, wenn wir einen Prozess zum Gegenstande der Untersuchung machen, dessen thermodynamische Charakteristik das Fehlen möglichst vieler Glieder in Gl. (20) verbürgt. Ein solcher Prozess ist die Autorazemisierung eines optisch-aktiven Körpers. Gl. (22.) fordert als Voraussetzung für ihre exacte Geltung, dass Q sich mit der Temperatur nicht ändere, und dieser Forderung entspricht der Vorgang der Autorazemisation. Andererseits bietet er uns den experimentellen Vorteil, dass Q nicht nur konstant sondern auch gleich Null ist[1]), und daher die Reaktion (wenn wir sie nur genügend vor ännsseren Einflüssen schützen) von selbst isotherm verläuft. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, begann ich im Sommer vorigen Jahres die Razemisierungsgeschwindigkeit des aktiven Brombernsteinsäureäthyl-esters und deren Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Aber schon während der Vorarbeiten erfuhr ich durch private Mitteilung, dass meine Arbeit mit einer Untersuchung von P. Walden collidieren würde, und gab daher die beabsichtigten Messungen auf. Die Walden'sche Arbeit ist bis jetzt nicht veröffentlicht, und ich erlaube mir daher, einer liebenswürdigen brieflichen Mitteilung des genannten Forschers das Resultat zu entnehmen, dass die Arrhenius'sche Gleichung (22.) die Ergebnisse der Experimente mit recht guter Uebereinstimmung darzustellen vermag. Es besteht somit die Wahrscheinlichkeit, dass $\varphi(T)$ für den Vorgang der Razemisierung tatsächlich Null, oder von sehr geringem Einfluss ist.

Wir werden später sehen, dass die kinetische Hypothese mit dem empirischen Resultate gut harmoniert.

---

[1]) Van t'Hoff, l. c. Seite 228.

III. Abschnitt.

Diskussion der Hypothesen von Nernst und von Arrhenius.

Man wird aus dem vorausgehenden Abschnitte entnommen haben, dass die Thermodynamik das Problem der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur nicht zu lösen vermag. Liegen für zwei inverse Reaktionen die Temperatur-Geschwindigkeits-Kurven vor, so lassen sich zwar aus diesen Schlüsse ziehen auf das Gleichgewicht, die Wärmetönung, die spezifischen Wärmen, aber diese Schlüsse gestatten keine Umkehrung. Man sieht sich also vor die Wahl gestellt, entweder zu kinetischen Hypothesen zu greifen, oder sich dauernd auf die Empirie zu beschränken.

Die bis nun vorliegenden Hypothesen lassen sich leicht in zwei Gruppen scheiden. In der einen Gruppe werden alle Moleküle als gleich betrachtet, in der anderen greift eine gewisse Differenzierung oder Individualisierung der Molekeln Platz.

Erste Gruppe. Stellt man sich die chemischen Affinitäten unter dem Bilde von Zentralkräften vor, welche zwischen den einzelnen Atomen wirken, und denkt man sich für einen Augenblick diese Atome (wenigstens bei Gas-

reaktionen[1]) als reibungslos gegeneinander verschiebbar, so folgt aus dieser Vorstellung zweierlei. Erstens wäre dann nämlich die Geschwindigkeit, mit welcher ein chemischer Prozess abläuft, ein direktes Mass der Affinität und müsste sich mit der Temperatur in gleichem Sinne wie diese letztere ändern; zweitens aber würde die schliessliche Gleichgewichtslage oscillatorisch erreicht werden[2]).

Diesen Forderungen entspricht das bis jetzt bekannte Thatsachenmaterial keineswegs. Es existieren keine angebbaren Beziehungen zwischen der treibenden Kraft einer Reaktion und der Geschwindigkeit, mit der sie abläuft; bei allen chemischen Prozessen wächst die Geschwindigkeit mit zunehmender Temperatur, ganz unabhängig von dem Sinne, in welchem sich die Affinität ändert, und das chemische Gleichgewicht stellt sich stets streng aperiodisch ein.

Wir sind daher gezwungen, auch für Gasreaktionen die Existenz eines besonderen „chemischen Widerstandes" anzunehmen, dessen Grösse so bedeutend sein muss, dass sie uns das aperiodische Erreichen des Gleichgewichts verbürgt. Der Reaktionsverlauf wird dann den Charakter des Ohm'schen Gesetzes tragen, und wir können mit Nernst[3]) schreiben:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{chemische Kraft.}}{\text{chem. Widerstand.}}$$

Dieser Widerstand muss allgemein mit der Temperatur stark abnehmen, damit das universelle Ansteigen der Geschwindigkeitskurven verständlich scheine. Er muss ferner von Reaktion zu Reaktion stark variieren und von der Natur des Mediums, in dem der Vorgang verläuft, sowie von

---

[1]) Für Reaktionen in Lösungen ist natürlich eine derartige Annahme wegen der inneren Reibung des Lösungsmittels von vornherein ausgeschlossen.

[2]) Vergl. hierzu: W. Nernst, Theoret. Chemie IV. Aufl. S. 656.

[3]) W. Nernst, l. c.

der Anwesenheit katalytisch wirkender Substanzen abhängig sein.

Wenn es gestattet ist, die „chemische Kraft“ in jedem Zeitteilchen der maximalen Arbeitsfähigkeit (A) des Prozesses proportional zu setzen, so muss — wie zuerst E. Brunner betont hat[1]) — noch Folgendes beachtet werden.

Für konstante Temperatur ist die Abhängigkeit der Grösse A von den Konzentrationen gegeben durch die Gleichung der Reaktionsisotherme

$$A = RT \ln \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3}}{c_1'^{\nu_1'} \cdot c_2'^{\nu_2'} \cdot c_3'^{\nu_3'}} - RT \ln K$$

Wie man sieht, ändert sich somit die treibende Kraft im Verlaufe des Vorganges mit den Logarithmen der Konzentrationen, während sich nach (6.) die Geschwindigkeit mit den Konzentrationen direkt ändert. Der chemische Widerstand muss also auch innerhalb der Reaktionsdauer stetig variieren.

Ferner ist von H. Euler[2]) geltend gemacht worden, dass der chemische Widerstand jedenfalls nicht von der Art einer „Reibung“ sein dürfe. Denn er würde ja sonst in die chemische Reaktion ein Moment der Irreversibilität hineinbringen, und die thermodynamische Umkehrbarkeit eines Vorganges wäre dann an seinen unendlich raschen Ablauf gebunden.

Ich kann indessen dieser Schlussweise nicht völlig zustimmen. Die Bedingung der Reversibilität eines Prozesses setzt ja gerade eine unendlich kleine Geschwindigkeit desselben voraus, und für eine solche kann der chemische Widerstand ganz wohl — analog z. B. wie der Luftwiderstand gegen die Bewegung fester Körper — zu Null hin abnehmen. Die Euler'sche Bemerkung vermag bloss zu beweisen, dass wir praktisch einen chemischen Prozess

---

[1]) E. Brunner, Z. f. phys. Chemie **51**,106; **55**, 635.

[2]) H. Euler, Z. f. phys. Chemie **36**,641.

niemals reversibel verlaufen lassen können, ebenso wie wir die wahre elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes wegen der Ionenreibung[1]) nur durch Compensation, d. h. bei unendlich geringer Stromentnahme zu ermitteln vermögen.

Die hier kurz skizzierte, im Wesentlichen von Nernst herrührende Hypothes des „chemischen Widerstandes“ lässt sich also, wie mir scheint, mit den Forderungen der Thermodynamik und den Ergebnissen des Experiments ganz gut in Uebereinstimmung bringen. Sie hat indess bis jetzt eine über ihre prinzipiellen Fundamente hinausreichende Fortbildung und Präzisierung nicht erfahren. Dies liegt wohl daran, dass es ausserordentlich schwer ist, sich von der Natur des chem. Widerstandes — wenigstens bei Gasreaktionen — ein einigermassen bestimmtes Bild zu machen. Die Frage nach der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur vermag diese Hypothese nicht zu beantworten, sondern rollt nur an deren Stelle die Frage nach der Temperaturabhängigkeit des chem. Widerstandes auf.

Zweite Gruppe. Der Nernst'schen Hypothese liegt implizite die Annahme zugrunde, dass alle reagierenden Atome oder Moleküle einander gleich sind an Zuständen und Eigenschaften und darum auch gleichzeitig und gleich schnell reagieren. Denn man sieht leicht ein, dass ohne diese Annahme die Einführung des Begriffes „chemischer Widerstand“ überflüssig wäre. Wenn stets nur kleine, den Gesammtkonzentrationen proportionale Mengen besonders charakterisierter Atome reagieren, so erscheint die Möglichkeit eines langsamen Reaktionsverlaufes, wie die aperiodische Einstellung des Gleichgewichtes von vornherein gewährleistet, und die Aenderung der chem. Geschwindigkeit mit der Temperatur ist dann im Wesentlichen nicht mehr mit der Variation der freien Energie, sondern mit der je-

[1]) Vom äusseren Widerstand ganz abgesehen!

weiligen Konzentration an „reaktionsfähigen“ Partikeln in Verbindung zu bringen[1])

Bedenkt man weiter, dass jede Substanz zumindest in ihre Einzel-Atome, ihre Ionen, ihre (+ und —) Korpuskeln dissoziieren kann und daher auch muss, so erscheint die Annahme solcher vom Durchschnitt verschiedener „Ausnahmsteilchen“ sehr plausibel.

Arrhenius hat diesen Gedanken zuerst ausgesprochen und ihn auf die Zuckerinversion angewendet. Nicht die gesamte Menge des vorhandenen Rohrzuckers reagiert nach Arrhenius mit dem Wasser oder dessen Ionen, sondern nur ein kleiner Bruchteil „aktiver“ Molekeln. Dieser „aktive“ Rohrzucker entsteht aus dem gewöhnlichen, inaktiven unter Absorption einer grossen Wärmemenge, seine Konzentration steigt also mit zunehmender Temperatur stark an. Das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist also auf eine Gleichgewichtsverschiebung zurückgeführt, und für diese gilt Formel (18), das Integral der Reaktionsisochore. Da für $\varphi(T) = 0$ (18.) und (20.) mit einander identisch sind, ist eine Uebereinstimmung mit den Ergebnissen des Experiments von vornherein gesichert.

Während Arrhenius die Natur der „aktiven“ Molekeln unbestimmt lässt, haben Euler[2]) und Kullgren[3]) später der Meinung Ausdruck gegeben, die reaktionsfähigen Partikeln seien mit den Ionen der Substanz identisch. Vergleichen wir die ungeheure Beweglichkeit elektrolytischer Gleichgewichte mit der zumeist grossen Reaktionsträgheit organischer Umsetzungen[4]), so erscheint diese Idee uns auch recht plausibel. Ferner verläuft erfahrungsgemäss die Ionenspaltung für schwach dissoziierte Substanzen meist stark endotherm, ein rasches Ansteigen der Ionenkonzen-

[1]) S. Arrhenius. Z. f. phys. Chemie **4**,231; **28**,317.

[2]) H. Euler, Z. f. phys. Chemie **36**,641; **47**,353 und ferner Ber. **33**,3202.

[3]) C. Kullgren, ebenda **43**,701; **51**,108.

[4]) also Reaktionen zwischen Nichtleitern.

tration und damit der Reaktionsgeschwindigkeit ist somit zu erwarten. Auch das Gegenteil ist allerdings nach dieser Anschauung möglich. Denn wir kennen auch schwache Elektrolyte die unter Wärmeentwickelung in ihre Ionen zerfallen. So produziert zum Beispiel 1 Mol. Flusssäure bei seiner Dissoziation 3200 Calorien. Es könnte also auch Reaktionen geben, für welche die chem. Geschwindigkeit mit der Temperatur in einer Exponentialfunktion abfällt. Ein solcher Prozess ist bis jetzt nicht aufgefunden worden.

Es scheint mir ferner aus dieser Anschauung zu folgen, dass irgend eine chem. Reaktion sich in demjenigen Lösungsmittel rascher abspielen muss, welches die grössere dissoziierende Kraft besitzt; denn mit dieser steigt ja die Ionenkonzentration, also die Menge an aktiven Molekeln. Tatsächlich ordnen sich auch die einzelnen Lösungsmittel in ihrem Einflusse auf die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Grösse ihrer dissoziierenden Kraft. Aber manchmal erfolgt dies — wie P. Walden[1]) es bei dem Vorgang der Autorazemisation gezeigt hat — im entgegengesetzten Sinne — d. h.: ein Medium wird den Prozess umso stärker verzögern, je grösser seine dissoziierende Kraft ist.

Endlich gilt diese Anschauung nur für Reaktionen, die sich zwischen Ionen abspielen. Es erscheint aber zumindest fraglich, ob alle chemischen Vorgänge Ionenreaktionen sind[2]). Bei Prozessen wie: $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$ oder: $J_2 \rightleftarrows 2\,J$ dürfte es kaum angebracht sein, den beiden gleichen Atomen, resp. Molekülen verschiedene elektrische Polarität zuzuschreiben.

Abgesehen von diesen Schwierigkeiten sekundärer Natur, auf welche die Euler-Kullgren'sche Spezialhypothese führt, muss auch gegen die allgemeinere Arrhenius'sche

---

[1]) P. Walden, Ber. **38**,403 (1905) Tabelle; auch O. Dimroth, Ann. d. Chemie **335**, 1—112 berichtet über einen derartigen Fall.

[2]) Vergl. hierzu auch W. Nernst, l. c. Seite 281—282.

Betrachtungsweise — einen so grossen gedanklichen Fortschritt sie auch darstellt — ein prinzipielles Bedenken geltend gemacht werden.

Die Zurückführung einer Grösse, welche — wie die Reaktionsgeschwindigkeit — die Zeit als Faktor enthält, auf eine Konzentration (also auf eine Substanzmenge), ist schon aus rein „dimensionalen" Gründen nicht ohne weiteres möglich. In dem von Arrhenius behandelten Spezialfalle wird offenbar die Inversionsgeschwindigkeit nur dann bei allen Temperaturen der jeweiligen Konzentration an aktiven Zuckermolekeln proportional sein, wenn die Geschwindigkeit, mit welcher diese Molekeln ihrerseits mit dem Wasser oder dessen Ionen reagieren, von der Temperatur unabhängig ist.

Nun haben wir im vorigen Abschnitte gesehen, dass die Vorbedingung für die Temperaturkonstanz einer Reaktionsgeschwindigkeit dann gegeben ist, wenn das Gleichgewicht, zu dem diese Geschwindigkeit führt, sich durch Temperaturänderung nicht verschiebt. Hierfür fordert nun das Le Chatelier'sche Prinzip ebenso wie Gl. (13), dass der betreffende Prozess ohne Wärmetönung verlaufe. Nur für den einen Fall also, dass die aktiven Molekeln ohne Entwicklung oder Verbrauch von Wärme fortreagieren[1]), sind die Voraussetzungen der Arrhenius'schen Hypothese erfüllt.

Aber auch in dieser Betrachtung steckt noch eine stillschweigend eingeführte Annahme. Die jeweilig vorhandene Menge an „aktiven" Molekeln wird nämlich nur dann der Gleichgewichtskonzentration entsprechen, wenn die Nachlieferung der durch die Reaktion verbrauchten reaktionsfähigen Partikeln ungeheuer rasch erfolgt gegenüber der Geschwindigkeit, mit der sie (z. B. durch Inversion) aus dem Prozess verschwinden. Lassen wir auch diese Annahme fallen, so sehen wir, dass es sich hier überhaupt nicht um ein Gleichgewicht, sondern um einen stationären Zustand

[1]) Dies wäre also dann eine Reaktion nach Art der Autorazemisation, also zwischen thermodynamisch identischen Substanzen.

handelt, über dessen Temperaturveränderlichkeit wir natürlich aus der Reaktionsisochore (Gl. 13) absolut nichts zu folgern imstande sind.

Es scheint somit, dass — bis jetzt wenigstens — keine der beiden hier reproduzierten Hypothesen eine theoretische Begründung des gefundenen Tatsachenmaterials gestattet. Wenn nun im Folgenden versucht werden soll, die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur aus gaskinetischen Vorstellungen herzuleiten, so bin ich mir dabei wohl bewusst, dass meine Ausführungen weder die endgültige noch die vollständige Lösung des Problems bringen. Ich bin vielmehr überzeugt, dass viele Details der Verbesserung und Ausarbeitung dringend bedürfen. Da aber der diesen Ueberlegungen zugrunde liegende Gedanke bis jetzt meines Wissens in der Reaktionskinetik keine Anwendung erfahren hat, so erschien mir eine kurze Prüfung seiner Konsequenzen nicht überflüssig zu sein.

Bevor wir indes an die Entwicklung der diesbezüglichen Formeln schreiten, wollen wir uns noch ganz kurz mit dem Inhalte eines gaskinetischen Fundamentaltheorems beschäftigen.

IV. Abschnitt.

Ueber das Maxwell'sche Verteilungsgesetz.

Man pflegt in der Physik des öfteren eine grosse Zahl gleichartiger Elemente zu einer neuen Einheit, einem „System" zusammenzufassen und erreicht hierdurch, dass der „Zustand" eines solchen Systems [wenigstens, soweit man sich auf die der Messung direkt zugänglichen Grössen beschränkt] stets durch die Kenntnis einiger weniger Variablen bestimmt erscheint.

So sehen wir z. B, den Zustand eines ruhenden idealen Gases als vollständig definiert an, wenn uns Druck und Volumen und hierdurch aus der Gasgleichung die Temperatur (der Gesamtinhalt an kinetischer Energie) ihren Werten nach gegeben sind. Und wir kommen mit dieser Definition des „Zustandes" solange aus, als wir Vorgänge betrachten, bei denen das Gas als Ganzes beteiligt ist, wenn wir also etwa die Arbeitsleistung bei der Ausdehnung oder die Erwärmung bei der Kompression des Gases zu berechnen versuchen.

Handelt es sich indess um Vorgänge, an denen sich nicht mehr alle Teilchen unseres Gases gleichmässig und gleichartig beteiligen, (also etwa um Diffusionserscheinungen, um die Abhängigkeit der inneren Reibung vom Druck etc.) so werden wir erst dann den Zustand des Gases für völlig definiert erachten, wenn wir in jedem Augenblick die Lagen und Geschwindigkeiten aller Molekeln kennen. Hierzu bedürfen wir für N-Moleküle der Kenntnis von 6 N-Koordinaten, falls wir nämlich die Molekeln als materielle Punkte auffassen, also Rotationsbewegungen unberücksichtigt lassen.

Bildet das Gas ein von der Aussenwelt abgeschlossenes System und ist sein Zustand ein stationärer, so müssen diese 6 N-Koordinaten den Bedingungen genügen, dass Energie und Entropie des Gases zeitlich konstant und die eventuell vorhandene Bewegung seines Schwerpunktes erhalten bleibe.

Es ist klar, dass durch die Werte sämtlicher Koordinaten für einen beliebigen Anfangszustand, jeder Folgezustand, den das Gas durchlaufen kann, eindeutig bestimmt ist, dass die ganze „Zukunft" unseres Systems in den Anfangsbedingungen gewissermassen präformiert enthalten ist. Es leuchtet aber weiterhin auch ein, dass die Berechnung irgend eines späteren Zustandes aus einem früheren nur dann möglich ist, wenn wir ganz bestimmte Annahmen über die Art der Zusammenstösse im Gase, über die Form und Elastizität seiner Moleküle machen [1]); dass also diese Berechnung trotz ihrer fast unübersehbaren Kompliziertheit zu Resultaten führen würde, deren Giltigkeit an gewisse, völlig hypothetische Voraussetzungen gebunden wäre.

Man zieht daher mit Recht vor, die jeweilige molekulare Konfiguration eines Gases als Produkt des „Zufalls" anzusehen [2]), und verwandelt so das mechanische Problem in eine Aufgabe der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Präciser gesprochen: Mann nimmt an, dass alle gedanklich möglichen Zustände [3]) des Gases im Laufe der Zeiten auch wirklich eintreten; dass sie alle untereinander gleich berechtigt sind und sich daher auch alle nach (— im Mittel —) gleichen Zeitintervallen wiederholen [4]).

---

[1]) Ganz abgesehen von den Wirkungen der umschliessenden Wände.

[2]) Was nach dem Vorigen physikalisch natürlich keineswegs der Fall ist.

[3]) Hierbei sind natürlich die „gewöhnlichen" Zustandsvariablen. (Druck, Temperatur, Volum) als zeitlich konstant angenommen. Nicht die Mittelweite, nur die Einzelwerte variieren also.

[4]) Vergl. hierzu einen mechanischen Satz von Poincaré (Acta Mathematica, **13**, S. 67—72.) Auch bei E. Zermelo, Ann. der Pys. **57**, 485. (1896.)

Hierbei ist nach dem Vorigen der „Zustand“ eines Gases offenbar dann völlig definiert, wenn wir stets angeben können, welche räumliche Lage, welche Grösse und Richtung der Geschwindigkeit jedem bestimmten, herausgegriffenen Molekül zukommt. Nach aussen hin werden indes viele dieser „Einzelzustände“ des Gases gemeinsame Merkmale aufweisen. So z. B. ist eine grosse Reihe von Zuständen möglich, bei denen die Geschwindigkeitsverteilung auf die einzelnen Molekeln stets völlig die gleiche ist, nur dass es jedesmal andere Moleküle sind, welchen eine bestimmte Geschwindigkeit zukommt, und dass sie in anderen Raumelementen liegen. Die Zahl dieser nach aussen hin identischen Zustände wird offenbar davon abhängen, auf wieviel verschiedene Arten die ungleichen Elemente (die Geschwindigkeiten) den gleichartigen Elementen (den Molekülen und Elementarräumen) zugeordnet werden können. Fragen wir ferner nicht nach der Richtung, sondern nur nach der Grösse jeder einzelnen Geschwindigkeit, so wird die Anzahl dieser Zuordnungsmöglichkeiten naturgemäss eine noch grössere werden. Jede in diesem Sinne bestimmte Geschwindigkeitsverteilung wird also durch ausserordentlich viele Einzelzustände des Gases realisiert werden können[1]).

Alle diese Einzelzustände sind nun unserer Grundannahme nach gleichberechtigt, gleich „wahrscheinlich“. Eine gegebene Geschwindigkeitsverteilung wird also um so häufiger eintreten, je mehr Einzelzustände des Gases ihr entsprechen. Eine Geschwindigkeitsverteilung, die durch die weitaus meisten der möglichen Zuordnungen erfüllt ist, wird daher auch in der grossen Mehrzahl der Fälle im Gase wirklich bestehen; — natürlich nicht immer, denn auch die anderen Verteilungen haben eine bestimmte, angebbare Wahrscheinlichkeit, und somit werden zeitweise Abweichungen vorkommen, bei welchen z. B. eine Geschwindig-

---

[1]) Vergl. hierzu M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung“ (1906), Abschnitt IV, „Entropie und Wahrscheinlichkeit.“

keit bald häufiger, bald seltener als gefordert auftritt. Da aber diese Abweichungen in der einen Richtung ebenso wahrscheinlich sind, als in der entgegengesetzten, so werden sie, über lange Zeiten summiert sich aufheben. Ueber solche lange Zeiten hin betrachtet, trägt daher die Geschwindigkeitsverteilung von maximaler Wahrscheinlichkeit den Charakter eines stationären Zustandes an sich.

Versucht man es dieses Verteilungsgesetz mathematisch zu formulieren so ist man hierbei an keinerlei hypothetische Voraussetzungen über die Art der molekularen Zusammenstösse, oder dgl. gebunden. Wird nur die Anwendbarkeit der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf dieses Problem überhaupt zugestanden, so kommt man mit alleiniger Benützung allgemeinster mechanischer Principien aus [1]). Der erste, welchem eine mathematische Fassung des Verteilungsgetzes der Geschwindigkeiten gelang, war Maxwell [2]) (1860). Später haben dann L. Boltzmann [3]), H. A. Lorentz [4]), Kirchhoff [5]), O. E. Meyer [6]), N. Pirogow [7]), L. Nathansohn [8]) und G. Jäger [9]) die Maxwell'sche Beweisführung erweitert und vertieft. Ganz besonders ist Bozmann [10])

---

[1]) Wiener Ber. **63**, 397. (1871)

[2]) Phil. Mag. **19**, 22. (1860) Serie IV.

[3]) Wiener Ber. **58**, 517; **66**, 275; **95**, 153; Ann. d. Phys. **57**, 773, C. R. **122** (1896). Hierselbst eine interessante Polemik zwischen Boltzmann und J. Bertrand. Letzterer erklärt Maxwell's Versuch, ein Gesetz für etwas aufzustellen, das nur dem Zufall unterworfen sei, für ein unmögliches Beginnen. „Un tel énoncé rappellera si on l'examine sans parti pris, le problème, dont on fait rire les écoliers, sur l'âge du capitaine d'un navire de dimensions connues" (Seite 964.)

[4]) Wiener Ber. **95**, 115 (1887).

[5]) Kirchhoff, Vorlesungen, IV. Band, S. 142. (1894.)

[6]) O. E. Meyer, Die kin. Theorie der Gase, 2. Auflage (1899). Mathematische Zusätze S. 17 ff.

[7]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft **17**, 114, 281; **18**, 93, 295; **21**, 44, 76; **22**, 44; Exners Rep. **27**, 515 (1891).

[8]) L. Nathanson: Wied. Ann. **33**, 683 (1888). **34**, 970.

[9]) Wiener Ber. **108**, 447; **109**, 74; Ann. der Physik **11**, 1071 (1903.) **16**, 46 (1905).

[10]) L. Boltzmann, Wiener Ber. **63**, 397 (1871.)

hervorzuheben, welcher nachwies, dass das Maxwell'sche Verteilungsgesetz auch für mehratomige Gase gilt, und der ferner auch die Verallgemeinerung des Satzes unter Berücksichtigung des Einflusses äusserer Kräfte gegeben hat[1]).

Für ein in Ruhe befindliches, Einwirkungen von aussen nicht unterworfenes, ideales Gas sagt das Maxwell'sche Theorem folgendes aus[2]): Enhält das Gas insgesamt N-Moleküle, so ist die Anzahl jener Molekeln, deren Schwerpunktsgeschwindigkeiten zwischen den Grenzen v und v + dv liegen

$$\nu = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N \frac{v^2}{\alpha^3} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv. \qquad (23)$$

Hierin bezeichnet α eine Constante, deren Bedeutung wir erkennen, wenn wir den Differentialquotienten von $\frac{v^2}{\alpha^3} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}$ gleich Null setzen, also die extremen Werte dieses Ausdruckes aufsuchen. Wir erhalten dann

$$\frac{2v}{\alpha^3} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \left(1 - \frac{v^2}{\alpha^2}\right) = 0 \qquad (24)$$

mithin je eine Minimumbedingung für $v = 0$ und für $v = \infty$, und ein Maximum für den Fall, dass $v = \alpha$ ist. α ist mithin die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, jene Geschwindigkeit, der die grosse Mehrzahl der Moleküle bis auf ein unendlich kleines (-dv-) nahe kommt. Je mehr sich v — die Geschwindigkeit einer Molekel — von dem wahrscheinlichsten Werte α nach oben oder nach unten hin entfernt, um so kleiner wird die Anzahl jener Moleküle, welchen eine solche

---

[1]) L. Boltzmann, Wiener Ber. **72**, 427 (1875.)

[2]) Von der Wiedergabe eines Beweises für den Maxwell'schen Verteilungssatz glaube ich Abstand nehmen zu können. Der einfachste und kürzeste, wenn auch nicht korrekteste Nachweis ist, soweit mir bekannt, in G. Jäger's „Fortschritte der kinet. Gastheorie" enthalten. Er umfasst trotzt möglichster Gedrängtheit 5 Druckseiten.

Geschwindigkeit zukommt; sie convergiert gegen Null für abnorm grosse, wie für abnorm kleine Werte von v.

Die Art in der sich die Geschwindigkeiten v um den wahrscheinlichsten Wert α gruppieren, ist oft mit dem Gesetz verglichen worden[1]), das angibt, wie die Resultate durch zufällige Beobachtungsfehler gestörter Messungen oder Ablesungen um den wahren Mittelwert schwanken. Verwendet man indes zu diesem Vergleiche das Maxwell'sche Gesetz in der durch Gleichung (23) dargestellten Form[2]), so ist die Analogie keine vollkommene. Denn während man sich das Gauss'sche Fehlergesetz durch eine nach dem Mittelwert symmetrische Curve veranschaulichen kann, ist die graphische Darstellung des Maxwell'schen Theorems in Bezug auf α nicht symmetrisch[3]). Dieser Unterschied hat seinen Grund darin, dass — insbesondere bei Nullmethoden — zwei Beobachtungsfehler gleicher Grösse, aber entgegengesetzter Richtung gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, also (theoretisch) zwischen den Grenzen $+\infty$ und $-\infty$ liegen können; die Molekülgeschwindigkeiten v aber, die definitionsgemäss keine gerichteten Grössen sind, können nur von ∞ bis 0 variieren. Demgemäss wird auch die Variationsmöglichkeit für die einzelnen Geschwindigkeiten v in einem Gase umso kleiner, je mehr α dem Werte 0 naherückt. Wir ersehen dies auch aus Gl. (23) direkt. Berechnen wir die Anzahl jener Molekeln, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen α und $\alpha + d\alpha$ liegen, so erhalten wir

$$\nu_\alpha = \frac{4N}{e \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot d\alpha \qquad (25)$$

Die Zahl der Molekeln wahrscheinlichster Geschwindigkeit nimmt somit mit wachsendem α ab, die „Streuung" der einzelnen Geschwindigkeiten um diesen Wert α also z u.

[1]) z. B. bei O. E. Meyer, l. c. S. 45.

[2]) Benützt man also das auf die Geschwindigkeiten selbst, nicht das auf deren Komponenten bezügliche Verteilungsgesetz.

[3]) Siehe in Figur 1, Seite 43 die stark ausgezogene Curve.

Da der aufsteigende Ast der Maxwell'schen Kurve steiler als der abfallende verläuft, so ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit (α) keineswegs etwa identisch mit jenem Mittelwert der Geschwindigkeiten (u), der allen Teilchen des Gases zukommen müsste, falls dieselben bei untereinander gleichen Schnelligkeiten in Summa die nämliche lebendige Kraft besitzen sollen, wie vorher bei der Maxwell'schen Verteilung[1]). Der Gesamtinhalt eines Gases an kinetischer Energie ist uns gegeben einerseits durch $\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \nu \cdot \frac{m}{2} v^2$ andererseits — unter Benutzung eben jenes Mittelwertes — durch $N\frac{m}{2} . u^2$, und durch Gleichsetzung dieser beiden Ausdrücke, sowie Substitution des Wertes ν aus Gl. (23) erhalten wir die Beziehung:

$$N \cdot \frac{m}{2} \cdot u^2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot N \cdot \frac{m}{2} \cdot \int_0^\infty \frac{v^4}{\alpha^3} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv. \qquad (26)$$

Da für $\frac{v}{\alpha} = x$ gesetzt

$$\int_0^\infty \frac{v^4}{\alpha^3} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv = \alpha^2 \int_0^\infty x^4 \cdot e^{-x^2} dx = \frac{3}{2}\alpha^2 \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx =$$

$$= \frac{3}{4}\alpha^2 \int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{3}{4} \cdot \alpha^2 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

so resultiert aus (25)

$$N \cdot \frac{m}{2} \cdot u^2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot N \cdot \frac{m}{2} \cdot \frac{3}{4} \cdot \alpha^2 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

mithin

$$\underline{u^2 = \frac{3}{2} \cdot \alpha^2}. \qquad (27)$$

[1]) u^2 ist also das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, das für ein ideales Gas der absoluten Temperatur (T) proportional ist.

Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat ist also stets grösser als das Quadrat der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit, und zwar deshalb, weil in einem Gase die Anzahl der Molekeln, welche eine grössere als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit besitzen. Die Anzahl jener überwiegt, welche den Wert α nicht erreichen[1]).

---

[1]) Es ist möglich, dass der Maxwell'sche Verteilungssatz in 2 Fällen einer Modifikation bedarf: erstens, wenn man die Strahlung der Molekeln berücksichtigt, zweitens, falls die spezifische Wärme des Gases stark mit der Temperatur variiert. In beiden Fällen wird die Anzahl der besonders hoch temperierten (d. h. die besonders schnellen Molekeln kleiner sein, als es das Maxwell'sche Gesetz fordert, da für diese Moleküle nicht nur der Translationsgeschwindigkeit, sondern auch die innere Energie durch die Aufeinanderfolge günstiger Stösse auf einen extrem hohen Wert gebracht werden muss. Vorausgesetzt, dass nicht nur zwischen den Mittelwerten sondern auch zwischen den Einzelwerten der inneren und der Translations-Energie ein angebbarer Zusammenhang existiert.

V. Abschnitt.

Ableitung der Geschwindigkeitsisochore aus gastheoretischen Voraussetzungen.

Wir gehen nunmehr zum eigentlichen Thema dieser Arbeit über und wählen als Gegenstand unserer Betrachtungen den nach der Autoracemisation wohl einfachsten und übersichtlichsten chemischen Vorgang: die intramolekulare Umlagerung in einem gasförmigen System; also etwa die Umwandlung einer gasförmigen organischen Substanz in ihr Stellungsisomeres, wobei vorausgesetzt wird, dass die Reaktion mit messbarer Geschwindigkeit zu einem nicht allzu stark verschobenen Gleichgewichte führe.

Die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen endlichen Konzentrationen unserer beiden Isomeren zwingt nun bereits dazu die Moleküle in Bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit zu diflerenzieren. Denn vom Standpunkt der Gaskinetik aus, sind die Molekeln abgeschlossene, von einander unabhängige Systeme. Hätten nun die Variablen, welche die chemische Beständigkeit des zu betrachtenden Atomkomplexes bedingen, für alle Moleküle den gleichen Wert, so könnten entweder nur alle, oder keines stabil sein. K wäre ∞ oder 0.

Jene Variable aber, deren Grösse sich von Teilchen zu Teilchen ändert, muss auch für jedes Molekül im einzelnen mit der Zeit verschiedene Werte annehmen. Denn würde sie eine mit dem Molekül für alle Zeiten fix verbundene Eigenschaft darstellen, so würden nur jene Molekeln sich umwandeln, in welchen jene Eigenschaft einen bestimmten

Maximal- oder Minimalwert überschreitet. Die Reaktion würde dann ausserordentlich rasch in einem statischen (nicht in einem dynamischen) Gleichgewichte ihr Ende finden, was natürlich mit den Guldberg-Waage'schen Formeln unvereinbar ist.

Diese beiden Ueberlegungen führen uns also dazu, einen Parameter anzunehmen, dessen Verteilung über die einzelnen Moleküle in jedem Zeitteilchen variiert, und dessen Wert für jedes einzelne Molekül die Stabilität der einen oder der anderen isomeren Konfiguration bedingt.

Beachten wir ferner, dass die Molekeln des Gases nur während der Zusammenstösse miteinander in Wechselwirkung treten, und dass durch diese Zusammenstösse der stete Wechsel in der Verteilung der Geschwindigkeiten (im Sinne des Maxwell'schen Gesetzes) bewirkt wird: so erscheint es ausserordentlich naheliegend, jenen unbekannten Parameter mit der Translationsgeschwindigkeit der einzelnen Moleküle zu identifizieren und folgende Hypothese aufzustellen:

Von sämtlichen Molekeln des Gases werden nur jene reagieren, beziehungsweise in ihre isomere Configuration sich umwandeln, für welche die Geschwindigkeit ihres Schwerpunktes einen von dem wahrscheinlichsten Werte (α) abweichenden Betrag (v) erreicht oder übersteigt[1]).

[1]) Diese Hypothese basiert in Wirklichkeit auf einer etwas umständlicheren, aber den tatsächlichen Verhältnissen wohl auch besser angepassten Ueberlegung. Vor allem ist klar, dass die chemische Beständigkeit einer Molekel, d. h. also: die Stabilität einer bestimmten Atomanordnung gegenüber einer anderen, isomeren, nur von der inneren Energie (k) des Moleküls abhängen kann und nicht — wie es oben angenommen wurde — von der Energie seiner fortschreitenden Bewegung (K). Nun gibt die kinetische Gastheorie dierekt keinen Aufschluss über die Grösse der intramolekularen Energie. Dagegen wissen wir, dass die Energie der Schwerpunktsbewegung einer Molekel bei gleichen Temperaturen für alle Gase den gleichen Mittelwert besitzt, und in gleichem Masse mit der Temperatur proportional wächst; und ferner, dass die Einzelwerte von K sich nach dem Maxwell'schen Gesetz über die Molekeln des Gases verteilen. Für den Fall, als das Gleiche von k gilt, können wir die eine Grösse für

Durch Konfrontation mit den Erfahrungstatsachen folgt hieraus sofort[1]) dass ν stets grösser sein muss als α. Denn die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ja mit wachsender Temperatur ausnahmslos zu. Für langsam ablaufende Reaktionen aber muss der Wert von ν den von α bedeutend übersteigen, da hier ja nur ein kleiner Bruchteil aller vorhandenen Moleküle gleichzeitig reagiert, bezw. in die isomere Konfiguration umklappt.

---

die andere setzen und die oben gegebene, anschaulichere Fassung der Hypothese beibehalten. Die Annahme nun, dass auch die Verteilung der inneren Energie auf die Teilchen des Gases lediglich „dem Gesetze des Zufalls“ unterworfen ist, dürfte wohl recht plausibel erscheinen, zumal ja durch die gleichen Zusammenstösse der Austausch beider Energieformen von Molekül zu Molekül vermittelt wird. Die erstere Bedingung aber, der Gleichheit und Temperaturproportionalität der Mittelwerte von k wird im Sinne der Beziehung $k = T\,(C_v - \frac{3}{2}\,R)$ [wo C_v die Molekularwärme bei konstantem Volumen bedeutet] für alle jene Gase erfüllt sein, deren Molekularwärmen gleich und von der Temperatur unabhängig sind. Die später zu gebenden Gleichungen haben somit nur insoweit Geltung, als diese Voraussetzungen erfüllt sind: also für nicht zu hohe Temperaturen und für nicht zu grosse Temperaturintervalle; für alle monomolekularen (Umlagerungs-) Vorgänge und für jene Reaktionen höherer Ordnung, die ohne Aenderung der Molekülzahl verlaufen

$$[\text{z. B. } 2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2]$$

Nachdem somit die Grundannahme unserer Hypothese die Voraussetzung gleicher und temperaturkonstanter Molekularwärmen implicite enthält, müssen wir erwarten, dass sie uns die Gleichungen für die Reaktions- und Geschwindigkeitsisochore in einer Form liefert, welche der Bedingung $Q = \text{konst.}$ entspricht. (Vergl. hierzu (14), (15) und (22).

Wären Verteilung und Mittelwert der inneren Energie von der Verteilung und dem Mittelwerte der Translationsgeschwindigkeiten völlig unabhängig, so würden auch Geschwindigkeit und Gleichgewicht mit der Temperatur nicht variieren. Die Verhältnisse lägen dann analog wie beim Radiumzerfall. [Vergl. hierzu E. Bose. Phys. Z. **5**, 356, 731. (1904.)]

[1]) wie weiter unten des näheren gezeigt werden wird.

Nach dem im III. Abschnitt über die Hypothese von Arrhenius Gesagten dürfte es klar sein, dass wir nun nicht etwa die Reaktionsgeschwindigkeit ohne weiteres der Anzahl reaktionsfähiger Molekeln proportional setzen dürfen. Es kommen hier vielmehr noch zwei weitere Faktoren in Betracht: 1) die Geschwindigkeit, mit der die reaktionsfähigen Molekeln nachgeliefert werden, mit der sich also das durch Wegreagieren dieser Moleküle gestörte Maxwell'sche Verteilungsgleichgewicht wieder einstellt; und 2) die Geschwindigkeit, mit der das Umklappen jedes einzelnen Moleküls erfolgt. Wenn diese beiden Geschwindigkeiten von annähernd derselben Grössenordnung sind, werden sie beide auf den Reaktionsablauf Einfluss nehmen. Im entgegengesetzten Fall wird die langsamere von ihnen den Fortschritt des Umsatzes bestimmen, wie die Vorstellung eines mit Zu- und Abfluss versehenen Wasserreservoirs es leicht zur Anschauung bringt.

Ueber die Grösse der „Umwandlungsgeschwindigkeit" nun kann man keinerlei Aussage machen, und von der Einstellungsgeschwindigkeit des Maxwell'schen Gleichgewichtes wissen wir nun, dass sie ungeheuer gross ist[1]). Da es sich aber hier nicht um die Vorausberechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten im absoluten Masse handelt, sondern um die Art ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, so kommen weder die Einzelwerte, noch das Grössenverhältnis von „Nachlieferungs-" und „Umwandlungsgeschwindigkeit" direkt in Betracht, sondern die Frage ist, in wieweit sind diese beiden Geschwindigkeiten Temperaturfunktionen, oder nicht.

In einem wenigstens halbwegs idealen Gase nun kann die Geschwindigkeit, mit der eine Molekel in die isomere

---

[1]) „Wären hingegen die Gasmoleküle anfangs im Gefässe ziemlich gleichmässig verteilt, hätten aber alle genau dieselbe Geschwindigkeit, so würde sich schon nach einhundertmilliontel Sekunde sehr nahe die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung hergestellt haben." [L. Boltzmann, Wied. Ann. **57**, 784 (1896).] Vergl. auch L. Natanson, Wied. Ann. **34**, 970. (1888) und Tait, Trans. of the Roy. Soc. of Edinb. **33**, p. 82. (1886).

Configuration umschnappt, nur von Variablen abhängen, die dieser einen Molekel zugehören. Temperatur aber ist ein Mittelwert, der Mittelwert der lebendigen Kräfte aller Molekeln im betrachteten System; also vom Standpunkt des besonders schnellen, mithin extrem hochtemperierten, reagierenden Moleküls aus gesehen, die Temperatur der anderen. Man sieht somit, dass (in diesem Sinne wenigstens) die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Temperatur nicht abhängen kann.

Dagegen ist die Einstellungsgeschwindigkeit des Maxwell'schen Gleichgewichtes eine Temperaturfunktion. Ein Molekül erreicht umso rascher irgend eine von der wahrscheinlichsten abweichende Geschwindigkeit, je mehr Zusammenstösse mit anderen es in der Zeiteinheit erfährt, und diese „Stosszahl" ihrerseits ist der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional[1]). Dieser Einfluss ist jedoch sowohl mit Rücksicht auf die experimentelle Forschung, wie auf die hier angestrebte Genauigkeit der Rechnung zu vernachlässigen. Denn durch ihn erführe die Reaktionsgeschwindigkeit nur eine Steigerung von ca. $^1/_6\,^0/_0$ pro Grad[2]), während der wirklich gemessene Temperaturkoëfficient der meisten chemischen Reaktionen 12 $^0/_0$ — oft weit — übersteigt[3]).

Die Geschwindigkeit einer Umlagerungsreaktion in einem idealen Gase erscheint somit in erster Annäherung bestimmt durch die Anzahl

[1]) siehe z. B. G. Jäger l. c. Seite 23.

[2]) W. Nernst, Theoreth. Chemie IV. Aufl., S. 653.

[3]) Wenn die Temperaturabhängigkeit der „Nachlieferungsgeschwindigkeit hier (für monomolekulare Reaktionen) vernachlässigt wird, so geschieht dies aus Gründen, welche aus der in Anmerkung 1), Seite 39 angedeuteten allgemeineren Fassung der Hypothese folgen. Die Berücksichtigung des diesbezüglichen Faktors würde übrigens das Resultat nur verbessern. Es fiele dann nämlich das Glied $^1/_2 \ln T$ in Gl. (40), S. 48 weg, und die gaskinetisch abgeleitete Beziehung würde alsdann bis auf Bruchteile eines Promille mit der empirisch gefundenen übereinstimmen. Ein genaueres Eingehen auf diese Verhältnisse ist hier des Zusammenhanges wegen leider unmöglich.

jener Moleküle, deren Geschwindigkeit einen bestimmten — extrem hohen — Minimalwert erreicht oder übersteigt.

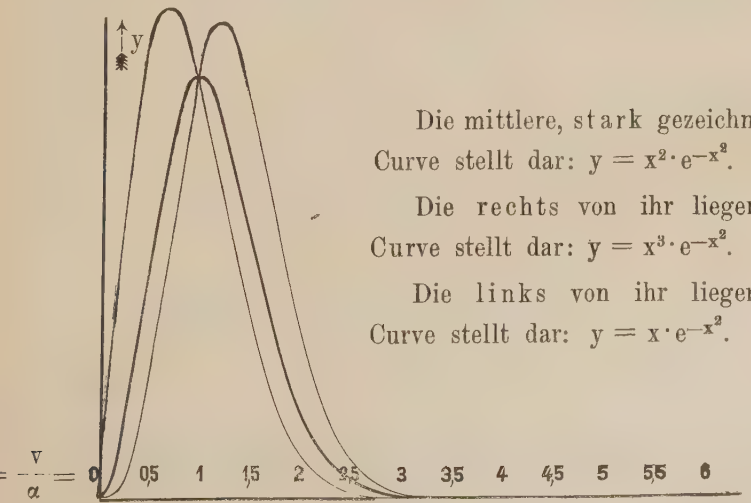
Um nun die Anzahl (n) der Moleküle von der Geschwindigkeit v und darüber zu finden, haben wir bloss den Maxwell'schen Verteilungssatz zwischen den Grenzen v und ∞ zu integrieren. Nach Gleichung (23.) wird somit:

$$n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot N \cdot \int_{v}^{\infty} \frac{v^2}{\alpha^3} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv. \qquad (28)$$

Wir führen nun $x = \frac{v}{\alpha}$ [resp. $d_x = \frac{dv}{\alpha}$] als neue Variable ein und erhalten

$$n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot N \cdot \int_{x_1 = \frac{v}{\alpha}}^{\infty} x^2 \cdot e^{-x^2} dx, \qquad (29)$$

welches Integral sich allgemein nicht auswerten lässt. Die näherungsweise Berechnung kann indessen leicht dadurch erfolgen, dass man die gesuchte Integralfunktion zwischen zwei Grenzfunktionen einschliesst [siehe Figur 1], und diese



Die mittlere, stark gezeichnete Curve stellt dar: $y = x^2 \cdot e^{-x^2}$.

Die rechts von ihr liegende Curve stellt dar: $y = x^3 \cdot e^{-x^2}$.

Die links von ihr liegende Curve stellt dar: $y = x \cdot e^{-x^2}$.

Fig. 1

sind in unserem Falle $\int x^3 \cdot e^{-x^2} dx$ einerseits und $\int x \cdot e^{-x^2} dx$ andererseits. Solange $x > 1$ ist [und das ist durch die Voraussetzung $v > \alpha$ gefordert] muss der Wert der ersten Hilfsfunktion stets grösser, der der zweiten stets kleiner sein als das gesuchte Integral. Und zwar stehen die 3 Ausdrücke unter dem Intergralzeichen zu einander in der Beziehung, dass für jeden Wert von x der Wert von $x^2 \cdot e^{-x^2}$ das geometrische Mittel ist aus den entspsechenden Werten der Grenzfunktionen $x \cdot e^{-x^2}$ und $x^3 \cdot e^{-x^2}$. In erster Annäherung setzen wir daher auch den Betrag des gesuchten Integrals gleich dem geometrischen Mittel aus den Werten der beiden Grenzintegrale, was umso unbedenklicher geschehen kann, als wir uns erstens — wie wir später sehen werden — in einem Gebiet befinden, in dem sich die Kurven $x \cdot e^{-x^2}$, $x^2 \cdot e^{-x^2}$, $x^3 \cdot e^{-x^2}$ bereits asymptotisch der Abszissenaxe nähern [1]), und weil andererseits selbst die Vertauschung der wirklichen mit der einen oder der anderen Grenzfunktion kaum etwas Wesentliches an dem Ergebnis unserer Rechnung ändert. Wir setzen also

$$\int_{x_1 = \frac{v}{\alpha}}^{\infty} x^2 \cdot e^{-x^2} \cdot dx = \sqrt{\int_{x_1}^{\infty} x \cdot e^{-x^2} \cdot dx \cdot \int_{x_1}^{\infty} x^3 \cdot e^{-x^2} \cdot dx} \quad (30)$$

und da ferner

$$\int_{x_1}^{\infty} x \cdot e^{-x^2} \cdot dx = \frac{1}{2} \cdot e^{-x_1^2} \quad \text{und}$$

$$\int_{x_1}^{\infty} x^3 \cdot e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} (x_1^2 + 1) \cdot e^{-x_1^2}, \quad \text{so finden wir}$$

---

[1]) Bei monomolekularen Prozessen mit normalen Temperaturkoëffizienten befinden wir uns etwa zwischen den Ordinaten 4 und 6. (Figur 1).

$$\int_{x_1 = \frac{v}{\alpha}}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{v^2}{\alpha^2} + 1} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \quad [1] \qquad (31)$$

Unserer Grundannahme nach ist nun die Geschwindigkeit des Umsatzes $[-\frac{da}{dt}]$ der Anzahl reaktionsfähiger Molekeln proportional [p . . . Proportionalitätsfaktor], somit wird unter Benutzung von Gl. (12).

$$-\frac{da}{dt} = k \cdot a = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot N \cdot p \cdot \sqrt{\frac{v^2 + \alpha^2}{\alpha^2}} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} \qquad (32)$$

und daher $$k = p' \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \sqrt{v^2 + \alpha^2} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}, \qquad (33)$$

wenn wir mit p′ das Produkt der Constanten $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{N}{a} \cdot p$ bezeichnen.

Lassen wir die Reaktionen bei irgend einer bestimmten Temperatur T_1 vor sich gehen, so entspricht dieser auch ein ganz bestimmter Wert von α, z. B. α_1. Denn T und α sind nach der kinetischen Gastheorie durch die Beziehung

$$\frac{Nmu^2}{3} = \frac{Nm\alpha^2}{2} = RT \qquad (34.)$$

miteinander verknüpft[2]). Einer anderen Temperatur wird ein anderer Wert: α_2 entsprechen. Daher wird

$$k_{T_2} = k_2 = p' \cdot \frac{1}{\alpha_2} \cdot \sqrt{v^2 + \alpha_2^2} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha_2^2}} \quad \text{und}$$

$$k_{T_1} = k_1 = p' \cdot \frac{1}{\alpha_1} \cdot \sqrt{v^2 + \alpha_1^2} \cdot e^{-\frac{v^2}{\alpha_1^2}}$$

somit $$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_2^2 + v^2}{\alpha_1^2 + v^2}} \cdot e^{v^2 \left(\frac{1}{\alpha_1^2} - \frac{1}{\alpha_2^2}\right)}$$

---

[1]) Der Wert des Integrals muss natürlich stets positiv sein.

[2]) Vergl. z. B. G. Jäger, l. c. S. 7.

Um T als Variable zu bekommen, multiplizieren wir nun im Sinne von (34) Zähler und Nenner mit $\frac{Nm}{2R}$, wodurch resultiert

$$\frac{k_2}{k_1} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \cdot \sqrt{\frac{T_2 + \frac{N \cdot m}{R \cdot 2} \cdot v^2}{T_1 + \frac{N \cdot m}{R \cdot 2} \cdot v^2}} \cdot e^{\frac{N \cdot m}{R \cdot 2} v^2 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \qquad (36)$$

$$\text{oder: } \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = A\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{1}{2}\ln\frac{T_2 + A}{T_1 + A} - \frac{1}{2}\ln\frac{T_2}{T_1}, \qquad (37)$$

$$\text{wenn wir } \frac{Nm}{2R} v^2 = A \text{ setzen.} \qquad (37a)$$

Vergleichen wir jetzt (37.) mit der entsprechenden Form der Arrhenius'schen Geschwindigkeitsgleichung (22):

$$\ln\left[\frac{k_2}{k_1}\right] = A\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad (38)$$

so finden wir — auf den ersten Blick wenigstens — keine besondere Uebereinstimmung zwischen den beiden Formeln. Das erste Glied in (37) ist zwar mit der rechten Seite vor (38) identisch, aber die gaskinetisch gefundene Beziehung enthält ausserdem noch zwei weitere Summanden.

Es ist hier indes zu bedenken, dass die Arrhenius'sche Gleichung eine empirische Formel ist, dass also der theoretisch gefundene Ausdruck (37) — wenn er die Ergebnisse des Experiments mit gleich guter Näherung darstellen soll — nicht in der Form, sondern nur in den Resultaten mit der Arrhenius'schen Beziehung [innerhalb der Versuchsfehlergrenzen] übereinstimmen muss.

Um dies zu prüfen, müssen wir natürlich experimentell gefundene, zahlenmässige Daten in die Rechnung einführen Wir setzen $T_2 = 10^0 C = 283^0$ absolut, $T_1 = 0^0 C = 273^0$ absolut und nehmen für $\frac{k_{283}}{k_{273}}$ den Wert 4 an[1]). Mittels dieser

[1]) Bekanntlich gruppieren sich die Werte $\frac{k_{10^0}}{k_{0^0}}$ ziemlich enge um den Mittelwert 3. [Vant'Hoff, Vorlesungen I. 2. Aufl. S. 231].

Werte berechnen wir dann A aus (38.), setzen es in Gl. (37) ein und sehen nach, wie gross die Korrekturen sind, welche die beiden neuen Glieder bedingen. Wir finden so

$$A = \ln\left[\frac{k_2}{k_1}\right]\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = \frac{0{,}60206 + 2{,}30 + 77959}{10} = 10712. \quad (39)$$

Da nun

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = 2{,}30 \log 4 = 2{,}3 + 0{,}60206$$

$$-\frac{1}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{1}{2}\left[2{,}3 \times \log \frac{283}{273}\right] = 2{,}3 + 0{,}00782$$

$$\frac{1}{2} \ln \frac{T_2 + A}{T_1 + A} = \frac{2{,}3}{2} \times \log \frac{10712 + 283}{10712 + 273} = 2{,}3 + 0{,}00029$$

so bedingt das Glied $\frac{1}{2} \ln\left[\frac{T_2}{T_1}\right]$ einen Fehler von 1,3%, das Glied $\frac{1}{2} \ln \frac{T_2 + A}{T_1 + A}$ einen solchen von ca. $^1/_3$‰ vom Betrage der Grösse $\ln \frac{k_2}{k_1}$. Diese Fehler bleiben (unabhängig von der Wahl des Zahlenbeispiels) stets von derselben Grössenordnung, da auch die Werte von $\frac{k_{283}}{k_{273}}$ für alle messbar verlaufenden Reaktionen stets von der gleichen Grössenordnung sind[1]). Vergleichen wir die Arrhenius'sche Funktion mit der hier entwickelten über ein Temperaturintervall von 100 (statt von 10) Grad, so beträgt die Gesamtabweichung 1,6%, bei einem Intervall von 1000° 2,5%[2]). Beim Durchlaufen dieses Temperaturbereichs würde

---

Der Wert 4 wurde oben gewählt, weil es sich unserer Voraussetzung nach ja um eine Umlagerungsreaktion handeln soll. Nun fand aber O. Dimroth, Ann. d. Chem. **335**,1 für den Temperaturkoëffizienten der Geschwindigkeit desmotroper Verwandlungen stets Werte über 4, und nach einer liebenswürdigen brieflichen Mitteilung von P. Walden scheint auch der Temperaturkoeffizient der Autoracemisierungsgeschwindigkeit ein abnorm hoher zu sein.

[1]) Setzen wir für $\frac{k_{10^0}}{k_{0^0}}$ den Wert 3 ein, so beträgt der Gesamtehler ca. 1,5%.

[2]) Es sollte richtiger heissen: von 0 – 100 und von 0—1000° C.

aber die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 10^{12}fache ihres ursprünglichen Wertes ansteigen.

Unsere Hypothese hat uns somit mit bemerkenswerter Annäherung zur Arrhenius'schen Geschwindigkeitsgleichung geführt. Da diese letztere sich ebenfalls nur näherungsweise den experimentellen Ergebnissen anschmiegt, so erscheinen beide Beziehungen in annähernd gleichem Masse zur Beschreibung des gefundenen Tatsachenmaterials geeignet.

Wir haben jetzt noch zu untersuchen, ob die hier abgeleitete Formel für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur auch mit der thermodynamischen Rahmenbedingung (20) im Einklang steht. Wir könnten nun zwar jede Abweichung von den ersten 4 Gliedern dieser Gleichung auf die unbekannte und beliebig annehmbare Funktion $\varphi(T)$ schieben. Aber unsere kinetischen Betrachtungen werden offenbar erst dann Vertrauen verdienen, wenn sie — entsprechend dem Walden'schen Befund[1]) einen kleinen Wert für $\varphi(T)$ liefern.

Dies ist tatsächlich der Fall. Schreiben wir Gleichung (33) unter Einführung von T als Variable in der Form

$$\ln k = -\frac{A}{T} + \ln\left\{p' : \sqrt{A+T}\right\} - \frac{1}{2}\ln T \qquad (40)$$

und vergleichen sie mit der thermodynamischen Forderung (20.)

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B\ln T + CT + D + \varphi(T),$$

so sehen wir, dass die ersten Glieder beider Formeln identisch sind. Die Glieder $B\ln T$ und CT fehlen in Gl. (40), d. h. wir erhalten die Geschwindigkeitsisochore für den Fall $Q = \text{const}$, wie es nach den Ausführungen der Anmerkung 1, Seite 39 zu erwarten war. Der Ausdruck $-\frac{1}{2}$ in T muss mit der thermodynamisch unbestimmten Funktion

[1]) Siehe Seite 21 dieser Arbeit.

$\varphi(T)$ identifiziert werden, denn sein Wert ist ja für die beiden inversen Reaktionen der nämliche [1]). So bleibt endlich das Glied $\ln \left\{p' \cdot \sqrt{A+T}\right\}$, welches der Konstante D zu entsprechen hat. Dieser Ausdruck ist nun zwar nicht seiner Form, wohl aber seinem Werte nach auch mit grosser Annäherung von der Temperatur unabhängig. Denn unter den hier angenommenen Bedingungen ändert sich sein Betrag bei einem Fortschreiten von 0 auf 300° C. um weniger als $^1/_2\,^0/_0$.

Die bestehende, geringe Diskrepanz zwischen der kinetischen Hypothese und der thermodynamischen Forderung war vorauszusehen und findet ihre Erklärung darin, dass wir das Maxwell'sche Verteilungsgesetz ohne Vorbehalt auf einen Fall angewendet haben, für den es gar nicht exakt gilt [2]): nämlich auf ein Gas, das eine chemische Umwandlung erleidet [3]). Wir haben ja angenommen, dass stets nur die

---

[1]) Der Einfluss dieses Gliedes auf das Resultat ist bereits im Vorhergehenden erörtert worden.

[2]) Siehe O. E. Meyer, l. c. S. 63.

[3]) Vom Standpunkte der allgemeineren Fassung unserer Hypothese (siehe Anmerkung 1, S. 39) wäre hier zu bedenken, dass sich die „inneren" Energieen ebenfalls nur annäherungsweise nach dem Maxwell'schen Gesetze auf die einzelnen Moleküle verteilen könen. Denn dieses setzt die Variationsmöglichkeit der molekularen Energieen zwischen den Grenzen 0 und ∞ voraus. Hier aber ist die obere Grenze für den „inneren" Energieinhalt einer Molekel durch jenen Betrag gegeben, bei dem die Molekel eine Umwandlung erfährt. [Vergl. O. E. Meyer, l. c. Mathemat. Zusätze, S. 50].

Aehnliches gilt übrigens auch für die Translationsgeschwindigkeiten der Moleküle. Denn abnorm hohe Werte von v werden ja — wenigstens in der Mehrzahl der Fälle — nur gradatim, durch sukkessives Aufeinanderfolgen günstiger Stösse erlangt. Ist die Geschwindigkeit v, erreicht, so klappt das Molekül um, höhere Werte von v werden also nie (oder nur unter ganz besonderen Bedingungen) vorkommen. Die Integration des Maxwell'schen Verteilungssatzes zwischen den Grenzen v und ∞ war aber deshalb notwendig, um jene Moleküle nicht unberücksichtigt zu lassen, die beim Nichtvorhandensein einer chemischen Reaktion höhere Werte von v erlangt hätten, nunmehr aber die Anzahl der Teilchen zwischen den Geschwindigkeitsgrenzen v und $v + dv$ vermehren.

Molekeln von grosser Geschwindigkeit, also hoher Temperatur sich umwandeln. Es müssen mithin die in jedem Zeitteilchen sich neu bildenden Molekeln des Reaktionsprodukts einen anderen Mittelwert der Geschwindigkeiten besitzen als der zurückbleibende, noch nicht umgewandelte Teil unseres Gases. Irgend eine bestimmte Geschwindigkeit wird also nicht, wie es das Maxwell'sche Gesetz fordern würde, bei beiden Molekelarten mit gleicher Wahrscheinlichkeit eintreten.

Dass diese Motivierung für die Inkonstanz des Ausdruckes $\sqrt{A + T}$ tatsächlich berechtigt ist, scheint mir aus folgender Ueberlegung hervorzugehen. Offenbar wird die Geschwindigkeitsverteilung in unserem Gase sich umso mehr der Maxwell'schen nähern, je weniger Molekeln zu gleicher Zeit sich umwandeln, je langsamer die Reaktion erfolgt. Denn für die [Reaktions-]Geschwindigkeit O muss ja das Maxwell'sche Gesetz exakt gelten. Nun wird nach (40) die Reaktionsgeschwindigkeit umso kleiner werden, je höhere Beträge das Glied $\frac{A}{T}$ annimmt. Im selben Masse aber wird auch der Ausdruck $\sqrt{A + T}$ sich einem konstanten, von der Temperatur unabhängigen Werte nähern.

Es mag bemerkt werden, dass die hier skizzierte Betrachtungsweise auch eine anschauliche Bedeutung für die Konstante A der Geschwindigkeitsgleichung liefert. Wir hatten dieselbe definiert durch die Beziehung $A = \frac{N}{R} \cdot \frac{m}{2} \cdot v^2$. Nach (34.) ist sie mithin gleich dem $\frac{3}{2}$-fachen der Temperatur aller Teilchen von der Geschwindigkeit v. Da an das Erreichen dieser Geschwindigkeit die Umwandlung der Teilchen in ihre isomere Konfiguration gebunden ist, so stellt die Grösse A einfach die „Umwandlungstemperatur" der betreffenden Molekelart vor. Dieselbe betrüge in unserem Falle $^2/_3 \times 10712 =$ ca. 7140^0 absolut.

In Lothar Meyer's „modernen Theorieen der Chemie" findet man folgende Stelle (S. 416ff.). „Es lehrt die gegen-

wärtig geltende Theorie des Gaszustandes, die Theorie der molekularen Stösse, dass in einem Gase oder Dampfe nicht alle Teilchen gleichzeitig dieselbe Temperatur haben können, dass vielmehr die beobachtete Temperatur eines Gases oder Dampfes nur der Mittelwert aus den verschiedenen Temperaturen seiner Teilchen ist.“ „Hieraus folgt, dass in dem Dampfe einer Verbindung, welche bei einer bestimmten Temperatur zerfällt, schon eine gewisse Anzahl von Teilchen diese Zersetzungstemperatur erreichen und folglich zerfallen werden, bevor die Mitteltemperatur des Dampfes, welche das Thermometer angibt, jener Zersetzungstemperatur gleichkommt“. — Man sieht, dass in diesen Zeilen der Grundgedanke unserer Hypothese bereits mit voller Schärfe zum Ausdruck gelangt.

Ich entnehme dieses Zitat einer Abhandlung von Herrn G. Jäger[1]), auf welche wir im Folgenden noch zurückkommen werden.

Wir gehen nun zur Behandlung bimolekularer Reaktionen über. Hier muss offenbar (im Gegensatz zu den Vorgängen 1ter Ordnung) die Guldberg-Waage'sche Vorstellung leitend sein, welche annimmt, dass eine Umsetzung nur zwischen zwei unter günstigen Bedingungen zusammenstossenden Molekeln erfolgt. Diese „günstigen“ Zusammenstösse sind nach dem Vorigen dadurch definiert, dass die beiden zusammentreffenden Moleküle die für den Umsatz nothwendigen Minimalgeschwindigkeiten v_1 bezw. v_2 besitzen müssen[2]). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann bestimmt durch die Anzahl von Zusammenstössen reaktionsfähiger Molekeln pro Zeiteinheit.

Gegeben sind zwei Molekelarten, für die erste ist die Zahl der Teilchen von der Geschwindigkeit v_1 und darüber

[1]) G. Jäger, Wiener Berichte, **100**, I 182. (1891).

[2]) Man kann ohne wesentliche Aenderung des Resultates auch von der Annahme ausgehen, dass der Zusammenstoss mit einer bestimmten Relativgeschwindigkeit v_r erfolgen muss.

$$n_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot N_1 \cdot \sqrt{\frac{v_1^2 + \alpha_1^2}{\alpha_1^2}} \cdot e^{-\frac{v_1^2}{\alpha_1^2}}$$

und dementsprechend fü die zweite (41)

$$n_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot N_2 \cdot \sqrt{\frac{v_2^2 + \alpha_2^2}{\alpha_2^2}} \cdot e^{-\frac{v_2^2}{\alpha_2^2}}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann [bei konstant gehaltenem Volum als Funktion der Temperatur dargestellt] proportional sein dem Produkte $n_1 . n_2$. Da ferner die Stosszahl der Moleküle mit der Wurzel aus der absoluten Temperatur ansteigt, so gilt das Gleiche für die Reaktionsgeschwindigkeit[1]). Wir haben also, wenn wir mit p wieder einen Proportionalitätsfaktor bezeichnen,

$$k . c_1 . c_2 = -\frac{dc}{dt} = p . n_1 . n_2 . \sqrt{T}.$$

Durch Substituon der Werte von n_1 und n_2 aus (41) und Einführung von T an Stelle von α^2[2]), ferner durch Zusammenfassen alles Konstanten in einen neuen Proportionalitätsfaktor p′ erhalten wir hieraus

$$k = p' \cdot \sqrt{T} \cdot \sqrt{\frac{(T + A_1)(T + A_2)}{T^2}} \cdot e^{-\frac{A_1 + A_2}{T}} \qquad (42)$$

Setzen wir $A_1 + A_2 = A$ so erhalten wir für zwei bestimmte Temperatur T_2 und T_1

$$k_{T_2} = k_2 = p' \cdot \sqrt{\frac{(T_2 + A_1)(T_2 + A_2)}{T_2}} \cdot e^{-\frac{A}{T_2}}$$

$$k_{T_1} = k_1 = p' \cdot \sqrt{\frac{(T_1 + A_1)(T_1 + A_2)}{T_1}} \cdot e^{-\frac{A}{T_1}}$$

---

[1]) Dieser übrigens ziemlich belanglose Schluss rechtfertigt sich vom Standpunkte der Anmerkung 1, Seite 39 aus betrachtet.

[2]) Hierbei ist die Beziehung $\frac{m_1}{2} \alpha_1^2 = \frac{m_2}{2} \alpha_2^2$ zu beachten.

und hieraus $\frac{k_2}{k_1} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \cdot \sqrt{\frac{(T_2 + A_1)(T_2 + A_2)}{(T_1 + A_1)(T_1 + A_2)}} \cdot e^{\left\{\frac{1}{T_1 T_2}\right\}}$ (43)

Wir kommen also zur selben Gleichung wie bei den monomolekularen Prozessen; nur das (praktisch konstante) 2te Glied nimmt einen zahlenmässig anderen Betrag an.

Wir wollen nunmehr versuchen, mit Hilfe unserer Hypothese auch die Temperaturabhängigkeit chemischer Gleichgewichte zu berechnen. Während — wie schon bemerkt — eine Anwendung gastheoretischer Ueberlegungen auf das Gebiet der chemischen Kinetik meines Wissens bis jetzt noch nicht erfolgt ist, liegen verschiedene Versuche vor, die Gesetze der Gleichgewichtslehre aus molekularmechanischen Vorstellungen zu entwickeln.

In erster Linie ist hier L. Boltzmann[1]) zu nennen. Er geht (von der Annahme gerichteter Affinitätskräfte aus: die chemische Anziehung eines Atoms soll nicht nach Art einer Zentralkraft auf der ganzen Oberfläche des Atoms wirksam sein, sie ist vielmehr an einen kleinen (den „empfindlichen") Bezirk dieser Oberfläche gebunden. Wenn die empfindlichen Bezirke zweier Atome sich berühren („übereinandergreifen"), so sind diese chemisch miteinander verbunden: im Gegenfalle bestehen sie getrennt, sind dissoziiert. Aus dieser Vorstellung berechnet Boltzmann die Dissoziation des Joddampfes und des Stickstofftetroxyds und erhält mit dem Experiment ziemlich gut übereinstimmende Resultate.

Ferner hat L. Natonson[2]) eine kinetische Theorie der N_2O_4 Spaltung gegeben. Er betrachtet die Stickstofftetroxydmolekeln gewissermassen als Aggregate zweier Moleküle NO_2. Jeder Zusammenstoss wird die Bildung eines solchen Apparates zur Folge haben, aber dassesbe wird nur während der Dauer des Stosses existieren. Unter Um-

[1]) L. Boltzmannn, Vorlesungen über Gastheorie II. (1898), Seite 177 ff.; auch Wied. Ann. **22**,39 (1884).

[2]) L. Natanson, Wied. Ann. **38**,288 (1889).

ständen aber bleiben die Einzelmolekeln längere Zeit miteinander verbunden, und das polymere Gebilde zerfällt erst nach einem grösseren Zeitintervall durch Zusammenstoss mit anderen Gasteilchen oder von selbst. — Natanson führt seinen Grundgedanken konsequent durch, ist aber nur im stande seine Formeln qualitativ an der Erfahrung zu bestätigen.

Endlich ist hier eine kurze, aber äusserst interessante Abhandlung von G. Jäger[1]) zu erwähnen, welche mir im Verlaufe dieser Untersuchungen bekannt geworden ist. Sie beschäftigt sich ebenfalls mit der Temperaturabhängigkeit der Stickstofftetroxyddissoziation und geht von Annahmen aus, welche den unseren sehr ähneln, aber keineswegs zu den gleichen Konsequenzen führen. Jedes Molekül Stickstofftetroxyd, welches eine gewisse Geschwindigkeit erreicht oder überschreitet, soll dissoziieren, und jeder Zusammenstoss zwischen zwei NO_2 Molekeln, deren Geschwindigkeiten unterhalb einer gewissen Grenze liegen, soll chemische Bindung herbeiführen. — Jäger wendet seine Theorie nicht auf Reaktionsgeschwindigkeiten an. Er übersieht deshalb, dass seine Voraussetzungen eine Abnahme der Bildungsgeschwindigkeit von N_2O_4 mit steigender Temperatur fordern würden.

Man sieht, alle drei Theorieen behandeln spezielle Fälle [Dissoziation einer bestimmten Substanz], und was angestrebt wird, ist zahlenmässige Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Ich meine indes, dass man das Problem allgemeiner stellen kann und muss. Der Prüfstein für die Richtigkeit einer derartigen kinetischen Hypothese ist nicht die erfolgreiche Verifizierung derselben an einem Beispiel, sondern die Uebereinstimmung mit den thermodynamischen Gesetzmässigkeiten, welche das chemische Gleichgewicht beherrschen. Damit ist dann auch gleichzeitig der Anschluss an das Experiment für alle in Betracht kommenden Fälle gesichert.

---

[1]) G. Jäger, Wiener Berichte **100**,1182 (1891.)

Dass die kinetische Gastheorie das chem. Gleichgewicht in seiner Abhängigkeit von Druck und Volum darzustellen vermag, wissen wir seit den Guldberg-Waage'schen Untersuchungen über das Massenwirkungsgesetz. Was zu geben bleibt, ist die Darstellung des Gleichgewichtes als Temperaturfunktion: die kinetische Ableitung der Reaktionsisochore.

Wir haben oben gesehen, dass unsere aus kinetischen Prinzipien abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung (40.) mit den Forderungen der Thermodynamik aufs Beste harmoniert. Die einzige Abweichung, die Inkonstanz des Ausdruckes $\ln \sqrt{A+T}$ erschien durch die vereinfachenden Grundannahmen völlig erklärt und liess sich darauf zurückführen, dass wir statt des wahren, uns unbekannten Verteilungsgesetzes der Geschwindigkeiten in einem reagierenden Gase den nur näherungsweise erfüllten Maxwell'schen Satz der Rechnung zugrunde gelegt hatten. Je genauer der letztere gilt, umso mehr nähert sich, wie wir sahen, der Ausdruck $\sqrt{A+T}$ dem constanten Werte $\sqrt{A}$. Wir wollen daher künftig nur mit diesem Werte rechnen und beschränken mithin die exakte Geltung der im Nachfolgenden gegebenen Formeln auf Gleichgewichte zwischen unendlich langsam ablaufenden Reaktionen. Es dürfte aber kaum zu gewagt sein, anzunehmen, dass bei Kenntnis und bei Zugrundelegung des wahren Verteilungsgesetzes der obige Wurzelausdruck auch für Reaktionen von endlicher Geschwindigkeit einen konstanten Wert annehmen würde.

Da nach Gleichung (9)

$$K = \frac{k'}{k}$$

die Gleichgewichtskonstante als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten definiert ist, so ist es ohne weiteres möglich, aus einer gastheoretischen Beziehung, welche in thermodynamisch einwandsfreier Weise die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur darzustellen vermag, auch die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Temperatur

zu berechnen. Das oben gestellte Problem der kinetischen Ableitung der Reaktionsisochore ist also implizite bereits durch die Aufstellung unserer Geschwindigkeitsgleichung (40) gelöst[1]). Wir brauchen bloss diese Gleichung für zwei inverse Reaktionen anzusetzen und die beiden Ausdrücke von einander zu subtrahieren, um den Wert von $\ln K$ zu erhalten. Variable in dieser kinetisch abgeleiteten Reaktionsisochore sind v und α; in der thermodynamischen: Q und T. Durch Vergleich der beiden Formeln ergeben sich uns also die Beziehungen zwischen diesen beiden Arten von Variablen[2]).

Wir wollen die Rechnung wieder für eine monomolekulare Umlagerungsreaktion, also für das Gleichgewicht zwischen zwei gasförmigen Isomeren durchführen. Gegeben sei 1 Mol. der Substanz I; es enthalte N-Moleküle. Im Gleichgewicht seien hiervon N_2-Molekeln in die Form II umgelagert, N_1-Molekeln der ursprünglichen Substanz vorhanden. Es ist mithin $N_1 + N_2 = N$ und $\frac{N_1}{N_2} = K$.

Nach (19) und (40) ist dann

$$\ln K = \ln k' - \ln k,$$

$$\ln k' = -\frac{A_2}{T} + \ln\left(p_2 \cdot \sqrt{A_2}\right) - \frac{1}{2}\ln T$$

und

$$\ln k = -\frac{A_1}{T} + \ln\left(p_1 \cdot \sqrt{A_1}\right) - \frac{1}{2}\ln T$$

somit

$$\ln K = -\frac{A_2 - A_1}{T} + \ln\left\{\frac{p_2}{p_1} \cdot \sqrt{\frac{A_2}{A_1}}\right\}.$$

Da p_2, p_1, A_2, A_1 Konstante sind, so ist auch

$$\ln\left\{\frac{p_2}{p_1}\sqrt{\frac{A_2}{A_1}}\right\} = \text{konst.}$$

---

[1]) Es mag hier bemerkt sein, dass es mir nicht gelungen ist von der Boltzmann'schen Gleichung [No. 204, S. 190 Vorlesungen II] oder von der Jäger'schen [No. 3, S. 1187] ausgehend, zur Reaktionsisochore zu gelangen.

[2]) α und T sind natürlich von vornherein durch Gl. (34) miteinander verknüpft.

In dem Ausdruck $\frac{A_2 - A_1}{T}$ ersetzen wir nach Gl. (37a) A durch v und erhalten

$$\ln K = - \frac{N\frac{m}{2}(v_2^2 - v_1^2)}{RT} = \text{konst.}$$

Die thermodynamische Form der Reaktionsisochore lautet

$$\ln K = - \frac{Q}{RT} + \text{konst.}$$

Es ergibt sich mithin Q als Differenz der kinetischen Energien beider Molekelarten bei ihren Umwandlungstemperaturen.

Aehnliche Beziehungen hat die kinetische Gastheorie für die Verdampfungswärme einer idealen Flüssigkeit und die Wärmetönung bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln ergeben. Hauptsächlich sind hier wiederum die Arbeiten von G. Jäger zu erwähnen[1]). Mit Anlehnung an Jäger's Ueberlegungen liesse sich die Beziehung $Q = \frac{Nm}{2}(v_2^2 - v_1^2)$ leicht auch rein kinetisch, ohne Benutzung des Vergleichs mit der thermodynamischen Formel herleiten, und diese Herleitung scheint mancherlei Interessantes über die kinetischen Grundlagen des Nernst'schen Wärmetheorems zu bringen. Ihre Wiedergabe würde indes den Rahmen dieser Arbeit allzusehr erweitern.

Es sei zum Schlusse nur noch auf einen Punkt hingewiesen, dessen Nichtbesprechung vielleicht zu Bedenken gegen unsere Grundannahmen Anlass geben könnte. Während nämlich der Schluss, dass das Maxwell'sche Gesetz während des Ablaufens einer Reaktion nicht erfüllt sein kann, wohl keinem Widerspruche begegnen dürfte, ist man geneigt

---

[1]) G. Jäger, Ann. d. Phys. **11**, 1080 (1903) und Boltzmann-Festschrift 315 (1904). — Es sei hier bemerkt, dass ich Herrn Prof. Jäger-(Wien) für die freundliche Erteilung manches wertvollen Ratschlages zu grossem Danke verpflichtet bin. Das Gleiche gilt von den Herren Dr. K. Schäfer und Dr. O. Sakur in Breslau.

die Giltigkeit dieses Gesetzes für den schliesslich erreichten Gleichgewichtszustand von vornherein anzunehmen. Man könnte daher erwarten, dass die Inkonstanz des Ausdrucks $\sqrt{A + T}$ für das Gleichgewicht von selbst verschwinden müsste. Indess zeigt eine genauere Betrachtung, dass unter den hier gemachten Voraussetzungen das Maxwell'sche Gesetz auch im Gleichgewicht nicht erfüllt sein kann. Denn auf ein Gemisch zweier isomere Gase angewandt würde dies Theorem verlangen, dass jede beliebige Geschwindigkeit bei beiden Molekelarten mit prozentisch gleicher Häufigkeit auftrete[1]). Sei nun die der „Umwandlungstemperatur" des Stoffes I entsprechende Geschwindigkeit v_1, diejenige des Stoffes II . . . v_2 [wobei $v_2 > v_1$ angenommen werde], so können die Molekeln erster Art keine höhere Geschwindigkeit als v_1 die der zweiten Art keine höhere Geschwindigkeit als v_2 erlangen. Denn beim Erreichen dieser Geschwindigkeiten wandeln sie sich ja in Molekeln der anderen Art um. Die Wahrscheinlichkeit für das Erreichen einer bestimmten Gesbhwindigkeit ist somit für die Moleküle unserer beiden isomeren Gase nur insoweit die gleiche, als die betrachtete Geschwindigkeit kleiner ist als v_1.

Hätten wir uns auf den Standpunkt der allgemeineren Fassung unserer Hypothese gestellt [wie sie in Anmerkung 1, Seite 39/40 angedeutet wurde] so bezöge sich die letzte Schlussfolgerung nicht auf die Translationsgeschwindigkeiten sondern auf die inneren Energieinhalte der Molekeln. Man sieht daher, dass derartige Betrachtungen allgemein weder für noch gegen die Giltigkeit des Maxwell'schen Theorems in Gleichgewichtsgemischen etwas beweisen können. Denn sie sind von den Annahmen abhängig, die wir über den Reaktionsmechanismus machen und verändern mit ihnen Inhalt und Ergebnis. — Dagegen scheint mir der weniger spezielle Schluss nicht unberechtigt zu sein, dass jener

---

[1]) Siehe z. B. O. E. Meyer, l. c., Mathematische Zusätze S. 43 (§ 20). Da die Molekulargewichte zweier Isomeren ja gleich sind, so können wir statt der kinetischen Energien die Geschwindigkeitsquadrate setzen.

Parameter, welcher die (chemische) Stabilität einer Atomgruppierung bestimmt, sich jedenfalls nicht nach dem Maxwell'schen Gesetze über die Moleküle verteilen kann.

Es sei mir gestattet, Herrn Geh.-Reg. Prof. Dr. Ladenburg für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen, wie für die zahlreichen Anregungen, die ich während meiner Studienzeit von ihm empfangen, an dieser Stelle herzlichst zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Hans Goldschmidt, wurde am 13. April 1879 als Sohn des Kaufmanns Josef Goldschmidt in Wien geboren. Die 5 Volksschulklassen hindurch wurde ich zuhause privatim unterrichtet, im September 1889 trat ich in das k. k. Akademische Gymnasium ein. Nach Vollendung des 4. Jahrganges verliess ich dasselbe und besuchte, da ich Techniker werden wollte, nunmehr die k. k. Staatsrealschule im I. Bezirk, welche ich im Juli 1897 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Ich studierte hierauf 2 Semester an den Universitäten Wien und Freiburg Physik, gab dann jedoch auf Wunsch meines Vaters das Studium auf und trat in ein Pariser Commissionshaus als Volontär ein. Sodann war ich ein Jahr in dem Geschäft meines Vaters tätig. Ostern 1900 begab ich mich nach Göttingen, um mein Studium an der dortigen Universität von neuem zu beginnen. Michaelis 1900 wurde ich an der Universität Berlin immatrikuliert, die ich aber im Herbst 1901 verlassen musste, um meiner Militärpflicht zu genügen. Nachdem ich im September 1902 das Offiziersexamen bestanden hatte, kehrte ich wieder an die Universität Berlin zurück, woselbst ich ein Jahr verblieb. Dann zwang mich eine Operation zu einer längeren Unterbrechung meiner Studien. Ostern 1904 wurde ich an der Universität Breslau immatrikuliert, bestand am 22. Juli 1905

das Verbandsexamen, und führte hierselbst meine Studien zu Ende.

Ich hörte an der Breslauer Universität die Vorlesungen folgender Herren:

Abegg, Baumgartner, Ebbinghaus, Freudenthal, Hertz, Hintze, Ladenburg, Lummer, Meyer, Muther, Sachs.

Ihnen allen spreche ich meinen ergebensten Dank aus.

Thesen.

1. Der Vorgang der Autorazemisation von flüssigen oder gelösten optisch-aktiven Substanzen stellt (vom Standpunkt der Thermodynamik aus) ein Analogon zur isothermen Expansion eines idealen Gases dar.
2. Mischungen flüssiger optischer Antipoden sind sogenannte „ideale Gemische“, sofern racemische Verbindungen ausgeschlossen sind.
3. Falls die Theorien von Einstein und von v. Smoluchowski zutreffend sind, widerspricht das Phänomen der Brown'schen „Molekularbewegung“ den Forderungen des zweiten Wärmehauptsatzes.